

Versuch Nr. 14: Siedediagramm binärer Gemische und Rektifikation

1. Ziel des Versuchs

Ziel des Versuches, ist es die Siedekurve eines Methanol-Wasser-Gemisches aufzunehmen. Im zweiten Versuchsteil soll man sich mit der Funktionsweise einer Rektifikationsapparatur vertraut machen und so die theoretische Anzahl von Glockenböden bei unterschiedlichen Rücklaufstärken zu ermitteln.

2. Theorie

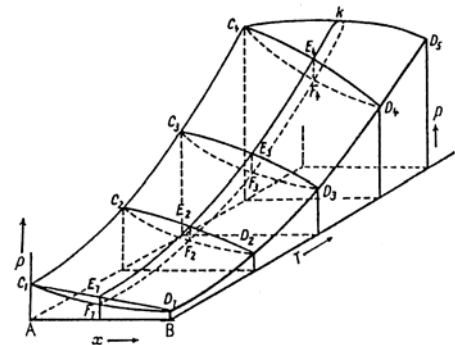
a) Siedekurven

Für die Beschreibung eines Phasenübergangs eines Reinstoffes wird die Claudius-Clapeyron'sche Gleichung verwendet:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{verd}}{T(V_g - V_l)}$$

Gemische lassen sich allerdings nicht durch diese Gleichung beschreiben.

Sie sind neben Temperatur und Druck auch von der Zusammensetzung (Molenbruch) abhängig und können in dreidimensionalen Zustandsdiagrammen dargestellt werden.



Neben idealen Gemischen (z.B. homologe Alkane, Wasser/Methanol) gibt es auch nichtideale Mischungen mit größeren oder kleineren wirkenden Anziehungskräften.

Zunächst erfolgt die Beschreibung des Verhaltens idealer Mischungen am Beispiel

Methanol/Wasser ($p=\text{const}$):

Erwärmt man ein Gemisch, so verdampft zunächst die flüchtigere Komponente (Methanol), d.h. der Dampf ist damit angereichert. Kondensiert man diesen Dampf, so behält er natürlich diese

Zusammensetzung bei. Mit dieser Methode der einfachen Destillation lässt sich bereits ein gewisser Trenneffekt erzielen.

Das Siedediagramm erhält man, indem man die Siedetemperaturen verschieden zusammengesetzter Gemische gegen die Zusammensetzung des Gemisches und des Kondensats aufträgt. Man erhält dabei zwei Kurven, die sich nur an den Stellen $x = 0$ und $x = 1$ schneiden. Die zugehörigen Ordinaten sind die Siedepunkte der Reinstoffe. Die Siedekurve gibt die Temperatur an, bei der ein bestimmtes Gemisch siedet. Die Kondensationskurve macht Aussagen über die Zusammensetzung des Dampfes bei den entsprechenden Temperaturen.

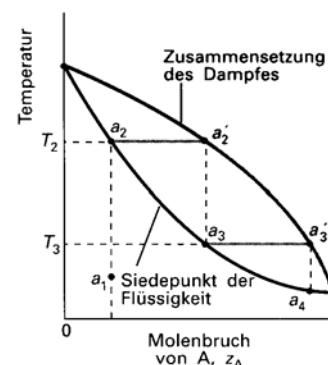
Thermodynamisch lässt sich für ein Zweistoffgemisch das Siedediagramm auch so bestimmen. Die Gleichung gilt für jeden der beiden Stoffe:

$$(2) \quad \ln \frac{x_1''}{x_1'} = \frac{\Delta H_1}{R} \cdot \left(\frac{T - T_{S1}}{T \cdot T_{S1}} \right)$$

x = Molenbruch ΔH = Verdampfungsenthalpie

R = Gaskonstante '' Dampf, ' Flüssigkeit

T_{S1} = Siedetemperatur der ersten Komponente



Siedediagramme nichtidealer Mischungen besitzen Kurvenmaxima bzw. -minima an einem dritten Schnittpunkt der Siede- und der Kondensationskurve. An diesem sog. azeotropen Punkt haben Dampf und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung.

b) Rektifikation

Um ein Gemisch besser zu trennen ist eine mehrfache Destillation mühsam. Man kann das Verfahren vereinfachen, wenn man eine Rektifikationsapparatur verwendet.

In diesem Versuch wird eine Glockenbodenkolonne verwendet, in der sich der Verdampfungs- und Kondensiervorgang auf jedem Boden wiederholt. Es entsteht eine sehr große Oberfläche, die einen großen Stoff- und Wärmeaustausch ermöglicht. Dabei reichern sich in Richtung des Kondensators die leichterflüchtigen Komponenten im Dampf an und die schwerer flüchtigen Komponenten zum Kolonnensumpf hin im Rücklauf.

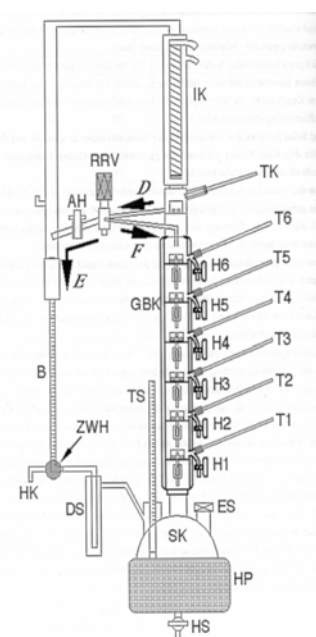


Abb 4: Skizze der Rektifikationsapparatur

Um eine Abhängigkeit der Dampfkonzentration von der Flüssigkeitskonzentration zu bestimmen, wird folgende Mengengleichung aufgestellt:

$$(3) \quad D = F + E \quad D = \text{Dampfmenge} \quad F = \text{Flüssigkeitsrücklaufmenge} \\ E = \text{Erzeugnismenge}$$

Bezieht man das Gehalt am leichtsiedenden Stoff im Dampf als x_D [mol%] mit ein, so gilt

$$(4) \quad Dx_D = Fx_F + Ex_E$$

Setzt man für D nun die Beziehung (3) ein, sowie das Verhältnis $F = VE$ für F, so ergibt sich:

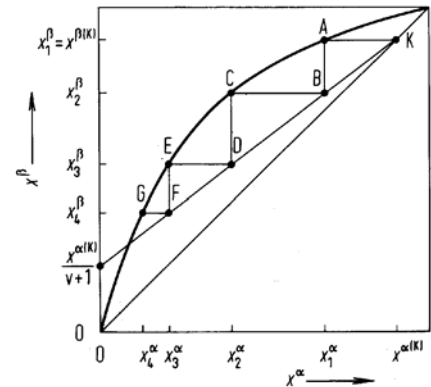
$$(5) \quad x_D = \frac{V}{V+1}x_F + \frac{1}{V+1}x_E$$

Die Gleichung (5) beschreibt die Austauschgerade im McCabe - Thiele - Diagramm.

c) McCabe - Thiele - Diagramm

In einem McCabe - Thiele - Diagramm ist der Molenbruch der flüssigen Phase α gegen den Molenbruch der Gasphase β derselben Komponente aufgetragen.

Zu sehen ist zunächst eine Kurve, die sogenannte Gleichgewichtskurve. Außerdem befinden sich im Diagramm noch zwei Geraden. Zum einen die Winkelhalbierende $y = x$, zum anderen die Austauschgerade.



Im Punkt K gilt $x_D = x_F$. Das bedeutet, dass der gesamte Dampf im Kolonnenkopf kondensiert.

Die Anzahl der Stufen liefert die Anzahl der theoretische Böden.

3. Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuch gliederte sich in zwei Teile.

a) Bestimmung eines Siedediagramms für ein Wasser / Methanol - Gemisch

Hierzu wurden 12 Mischungen in einer Gleichgewichtsapparatur zum Sieden gebracht und sowohl Temperatur und Brechungsindex (im Abbé-Refraktometer) in Kopf und Sumpf gemessen.

b) Rektifikation

Die von uns verwendete Rektifikationsapparatur hatte den gleichen Aufbau wie oben in der Abbildung gezeigt ist.

Ein Methanol / Wasser - Gemisch unbekannter Zusammensetzung wurde in der Rektifikationsapparatur erhitzt. Für 3 verschiedene Rücklaufverhältnisse wurden im Gleichgewichtszustand aus jedem Boden (Sumpf, 6 Böden, Kolonnenkopf) Proben entnommen und nach kurzem Kühlen der Brechungsindex im Refraktometer gemessen. Es wurden auch die entsprechenden Temperaturen der Entnahmestellen festgehalten.

4. Auswertung

1. Berechnung der Mol% MeOH

Nr.	T _{Sumpf}	T _{Kopf}	n _{Sumpf}	n _{Kopf}	Verhältnis [g] MeOH:H ₂ O	Mol%
1	67,3	66,4	1,3360	1,3320	75,7 : 5,1	89,3
2	68,6	67,7	1,3380	1,3330	73,6 : 10,2	80,2
3	73,2	71,9	1,3430	1,3365	76,6 : 20,0	68,3
4	73,5	71,9	1,3430	1,3365	78,1 : 30,8	58,8
5	75,3	73,2	1,3435	1,3370	74,0 : 40,8	50,5
6	76,4	74,7	1,3440	1,3375	66,4 : 50,2	42,7
7	84,9	82,5	1,3400	1,3420	39,4 : 69,6	24,2
8	87,7	85,2	1,3380	1,3430	37,7 : 103,9	17,0
9	93,0	88,6	1,3360	1,3440	20,4 : 106,6	9,7
10	80,3	77,0	1,3420	1,3395	50,5 : 63,3	31,0
11	95,9	93,5	1,3360	1,3425	8,2 : 92,3	4,8
12	96,7	94,4	1,3350	1,3425	14,4 : 96,9	7,7

Es wurden zunächst die Molzahlen von Methanol und Wasser bestimmt. Danach wurde die Gesamtmolzahl der Mischung ermittelt. Die Mol% ergaben sich aus einfacher Prozentrechnung. Die wurde für jede Mischung durchgeführt.

2. Die Kalibrierkurve befindet sich im Anhang als Diagramm 1. Dort sind Mol% gegen Brechungsindex aufgetragen.

Die Mol% der Destillate wurden nun graphisch mit Hilfe der Kalibrierkurve bestimmt.

Nr.	n	Mol%
1	1,3360	97,5
2	1,3380	96
3	1,3430	89
4	1,3430	89
5	1,3435	88
6	1,3440	86

Nr.	n	Mol%
7	1,3400	70,5
8	1,3380	63
9	1,3360	90,5
10	1,3420	81
11	1,3360	63
12	1,3350	63

3. Siedediagramm (Diagramm 2)

Hier wurden die Mol% gegen die Temperatur aufgetragen. Es entstanden zwei Kurven; Siedekurve (unten) und Kondensationskurve (oben).

4. McCabe - Thiele - Diagramm

In diesen Diagrammen wurde der Molenbruch der flüssigen Phase gegen den Molenbruch der Gasphase aufgetragen. (Diagramme 3 - 5)

Zunächst einmal die Werte für die Rektifikation:

	$V = 0$		$V = \infty$		$V = x$	
	T [°C]	n	T [°C]	n	T [°C]	n
Kopf	66	1,3335	61,5	1,3310	62	1,3310
H6	66	1,3395	61,5	1,3310	62	1,3430
H5	67	1,3405	62	1,3315	62,5	1,3320
H4	68	1,3425	62	1,3325	63	1,3350
H3	70	1,3445	64	1,3350	66	1,3380
H2	75	1,3445	69	1,3390	72	1,3425
H1	79	1,3440	75,5	1,3435	78	1,3440
Sumpf	85,9	1,3390	90,2	1,3375	89,7	1,3370

Desweiteren wurde für $V = 0$ und $V = x$ der Entnahmestrom gemessen.

	$V = 0$	$V = x$
∅	4mL/ min	1,76mL/ min
	4,02mL/ min	1,72mL/ min
	4,08mL/ min	1,72mL/ min
	4,03mL/ min	1,73mL/ min

5. Zusammensetzung des Gemisches

Die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches kann man am McCabe - Thiele - Diagramm ablesen. Man markiert den Punkt auf der Winkelhalbierenden mit dem Molenbruch im Kolonnenkopf, zeichnet von da aus eine waagerechte Linie zur Gleichgewichtskurve. Von diesem Punkt aus zeichnet man eine senkrechte Linie auf die Winkelhalbierende, usw. Es entspricht dem Einzeichnen der theoretischen Böden für unendlichen Rückfluss. Man zählt dann im Diagramm die Anzahl der Böden der Kolonne von oben ab. Am letzten Boden entspricht der Molenbruch der Zusammensetzung der ursprünglichen Menge.

In unserer Skizze ist es leider nicht gelungen die entsprechende Anzahl der Böden einzuzichnen. Daher ist die Bestimmung der Ausgangszusammensetzung nicht möglich.

6. Bestimmung der Verstärkungsgeraden

a) $V = 0$ (kein Rückfluss)

Hier gilt $D = E$. Dies ergibt sich auch unmittelbar auch Gleichung (5).

Die Ausgleichsgerade lautet also $x_D = x_E$, es ist eine Konstante.

x_E entspricht dem Molenbruch der Probe aus dem Kopf der Kolonne. Diesen bestimmt man an der Kalibrierkurve: $x_E = 0,94$

Damit ist die Produktreinheit bei 94%.

b) $V = \infty$ (unendlicher Rückfluss)

In diesem Fall liefert uns eine Grenzwertbetrachtung, dass $x_D = x_F$ gilt, da die Steigung gegen 1 strebt, der y-Achsenabschnitt jedoch gegen 0. Die Austauschgerade entspricht der Winkelhalbierenden.

Der Molenbruch der Kopfprobe liegt bei 0,98 (Produktreinheit also 98%).

c) $V = x$ (definierter Rückfluss)

Der Molenbruch im Kopf der Kolonne liegt bei 0,98, entsprechend die Produktreinheit bei 98%.

Zunächst muss man V bestimmen. Dazu nutzt man das Verhältnis $V = \frac{F}{E}$.

$$F = D - E = 4,03 \text{ mL/min} - 1,73 \text{ mL/min} = 2,3 \text{ mL/min.}$$

$$\text{Für } V \text{ erhalten wir: } V = \frac{F}{E} = \frac{2,3 \text{ mL/min}}{1,73 \text{ mL/min}} = 1,34$$

Damit erhalten wir folgende Austauschgerade:

$$x_D = \frac{1,34}{2,34} x_F + \frac{1}{2,34} \cdot 0,98 = \frac{67}{117} x_F + \frac{49}{117} = 0,57 x_F + 0,42.$$

Bestimmung der theoretischen Anzahl der Böden

Für $V = \infty$ ist das einzeichnen weiter oben schon beschrieben. Für einen definierten Rücklauf macht man es ähnlich. Man startet im Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Austauschgeraden. Jedoch werden die senkrechten Linien nur bis auf die Austauschgerade gezogen und von da aus weitergemacht. Man zählt nun die Stufen, sie ergeben die Anzahl der theoretischen Böden.

Wir erhalten für $V = \infty$ 6 Böden und für $V = 1,34$ 5 Böden.

7. Bestimmung des Wirkungsgrades η

Die Gleichung dafür lautet: $\eta = 100 \cdot \frac{n_{\text{theoretisch}}}{n_{\text{praktisch}}}$

$$V = \infty: \quad \eta = 100 \cdot \frac{6}{7} = 85,7\%$$

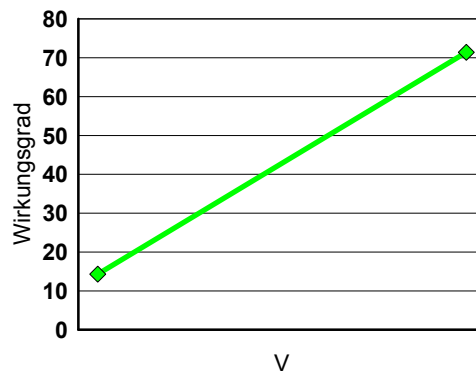
$$V = 0: \quad \eta = 100 \cdot \frac{1}{7} = 14,29\%$$

$$V = 1,34: \quad \eta = 100 \cdot \frac{5}{7} = 71,4\%$$

Trägt man V gegen η in ein Diagramm ein, so erhält man:

Die Geradengleichung lautet:

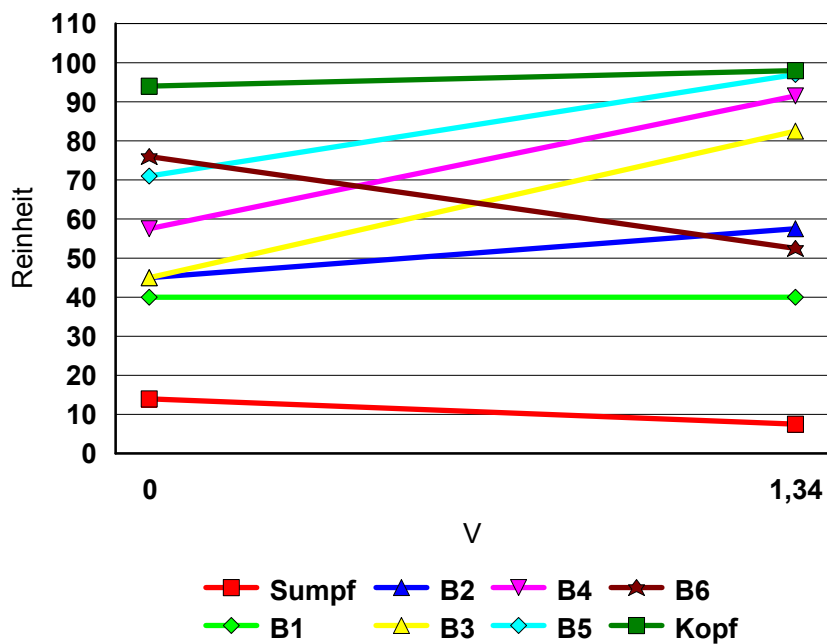
$$\eta = 42,6V + 14,3$$



8. Produktreinheit

Unter diesem Punkt wird die Produktreinheit als Funktion des Rücklaufverhältnisses in ein Diagramm eingetragen. Die Wertetabelle dazu

V	S	B1	B2	B3	B4	b5	B6	K
0	14	40	45	45	57,5	71	76	94
1,34	7,5	40	57,5	82,5	91,5	97	52,5	98



Die dazugehörigen Geradenvorschriften:

$$G_s: \quad y = -4,8x + 14$$

$$G_4: \quad y = 25,4x + 57,5$$

$$G_1: \quad y = 40$$

$$G_5: \quad y = 19,4x + 71$$

$$G_2: \quad y = 9,3x + 45$$

$$G_6: \quad y = -17,5x + 76$$

$$G_3: \quad y = 28,0x + 45$$

$$G_k: \quad y = 3,0x + 94$$

Für G_s lässt sich die negative Steigung dadurch erklären, dass der Methanolgehalt im dritten Durchlauf niedriger war als noch zu Beginn des Versuchs. Vielleicht war nicht schnell genug die entnommene Menge ins System zurück geführt worden. Oder aber es handelt sich um einen einfachen Messfehler. Solch einer dürfte auch die negative Steigung für G₆ erklären.

Nun stellt sich die Frage für welches Rücklaufverhältnis man auf den einzelnen Böden die Reinheit von 90 (95, 99)% erhalten würde. Dies soll die nachfolgende Tabelle veranschaulichen:

P	B2	B3	B4	B5	K
90	4,824	1,608	1,2808824	0,9792308	-1,34
95	5,36	1,7866667	1,4779412	1,2369231	0,335
99	5,7888	1,9296	1,6355882	1,4430769	1,675

B1 und B6 wurden wegen der Fehler nicht beachtet. Der erste Wert für K macht wenig Sinn, da die Produktreinheit im Kolonnenkopf über 90% lag.

Zum Schluß soll noch der Zusammenhang zwischen der Produktreinheit in Kolonnenkopf und dem Entnahmestrom verdeutlicht werden. Diagramm 6 veranschaulicht den Zusammenhang. Bei geringem Entnahmestrom fällt die Reinheit nur gering. Mit zunehmendem Entnahmestrom sinkt die Produktreinheit deutlich mehr.

Für eine hohe Produktreinheit sollte man also möglichst viele Böden einbauen, ein großes Rücklaufverhältnis wählen und einen möglichst geringen Entnahmestrom haben.

5. Diskussion der Ergebnisse

Mögliche Fehlerquellen bei diesem Versuch sind Ablesefehler, die also Messfehler verursachen. Beim Brechungsindex wird der Fehler mit 0,0005 angenommen. Beim Ablesen der Thermometer wird ein Fehler von 0,2 °C angenommen. Der Fehler in der Einwaage der Mischungen beträgt 0,1g. Der letzte Ablesefehler der mL für den Entnahmestrom wird mit 0,05mL angenommen.

Bei der Auswertung ergeben sich durch das "Frei-Hand"-Zeichnen weitere Fehler. Dies betrifft sowohl das graphische bestimmen der Molenbrüche wie auch bei der Bestimmung der theoretischen Böden im McCabe - Thiele - Diagramm.