

Fraktionierte Destillation

1. Einführung

Unter Destillation versteht man ein Verfahren zur thermischen Trennung von Flüssigkeitsgemischen, deren Komponenten in der Flüssigkeits- und Dampfphase vorhanden sind. Eine Trennung ist dann möglich, wenn im Gleichgewicht die flüssige und die dampfförmige Phase unterschiedliche Konzentrationen aufweisen. Verdampft man ein solches Gemisch, so besitzt der entstandene Dampf eine andere Zusammensetzung als die Flüssigkeit. Durch Auffangen und Kondensieren des Dampfes erhält man also eine Teilmenge mit einer anderen Konzentration als die verbleibende Flüssigkeit. Fängt man nacheinander das Kondensat unterschiedlicher Konzentration in Behältern auf, so spricht man von fraktionierter Destillation. Abhängig vom vorliegenden Flüssigkeitsgemisch können bei mehrfach wiederholter Destillation die reinen Komponenten erhalten werden.

Das Destillieren ist in der chemischen und pharmazeutischen Industrie ein weit verbreitetes Verfahren zur Konzentrationsänderung bzw. Trennung von Flüssigkeitsgemischen. Es bildet auch die Grundlage beim Schnapsbrennen.

2. Grundlagen

2.1 Konzentrationsmaße

Um die Zusammensetzung eines Gemisches zu beschreiben, können verschiedene Konzentrationsmaße verwendet werden. In der Destilliertechnik wird zur Angabe der Konzentration der über die Molzahl definierte Molenbruch benutzt.

2.1.1 Molzahl (Stoffmenge)

Die Molzahl n_i der Komponente i in einem Gemisch ist das Verhältnis der Masse m_i zur Molmasse \tilde{M}_i :

$$n_i = \frac{m_i}{\tilde{M}_i} . \quad (\text{Gl.1})$$

Die Molzahl des Gemisches ist gegeben durch

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots . \quad (\text{Gl.2})$$

2.1.2 Molenbruch

Der Molenbruch einer Komponente i ist definiert durch das Verhältnis der Molzahl n_i zur Molzahl des Gemisches n .

In der flüssigen Phase wird für den Molenbruch das Symbol \tilde{x}_i benutzt, während die Dampfphase durch \tilde{y}_i gekennzeichnet wird. Für die Flüssigphase eines binären Gemisches ($i = 2$) gilt demnach:

$$\tilde{x}_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (\text{Gl.3})$$

$$\tilde{x}_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (\text{Gl.4})$$

Aus Gleichung 3 und 4 folgt die Schließbedingung:

$$\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 = 1. \quad (\text{Gl.5})$$

Die entsprechenden Gleichungen gelten auch für die Dampfphase.

2.2 Gleichgewicht beim Verdampfen

2.2.1 Verdampfen reiner Flüssigkeiten

Wird in einem geschlossenen Gefäß eine reine Flüssigkeit verdampft, wobei durch eine Vorrichtung der Druck konstant gehalten wird (z.B. durch einen verschiebbaren Kolben), so stellt sich über der Flüssigkeit ein Dampfdruck ein. Durch die Messung der Temperatur, z.B. in der Flüssigkeit, stellt man fest, dass von der Bildung der ersten Dampfblasen bis zum Verschwinden der letzten Flüssigkeitstropfen die Temperatur konstant bleibt. Wird dieser Versuch bei höherem Druck durchgeführt, so misst man eine höhere Temperatur.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes p_i^* von der Temperatur ϑ wird durch die Dampfdruckkurve $p_i^* = p_i^*(\vartheta)$ festgelegt. Der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit wird häufig auch Satteldampfdruck genannt.

2.2.2 Verdampfen eines Gemisches von Flüssigkeiten

Wird ein Gemisch aus Flüssigkeiten verdampft, so liegt auch im Dampfraum ein Dampfgemisch vor. Dieses Dampfgemisch ist bei idealen Gemischen mit der Komponente angereichert, welche die niedrigere Siedetemperatur aufweist, d.h. bei gleicher Temperatur den höheren Dampfdruck besitzt. Man sagt, dass diese Komponente die größere Flüchtigkeit hat und nennt sie auch die leichtersiedende Komponente. Welchen Anteil jede Komponente am gesamten Druck des Dampfgemisches hat, hängt aber auch von der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches ab. Man nennt diesen Druckanteil den Partialdruck der

Komponente. Der Partialdruck ist derjenige Druck, den der Dampf jeder Komponente hätte, wenn er das Volumen des Dampfraumes für sich alleine in Anspruch nehmen könnte.

Es liegt Gleichgewicht vor, wenn zwischen Flüssigkeit und Dampf kein Wärme- und Stofftransport mehr vorkommt. Dies bedeutet:

- Die Temperaturen von Flüssigkeit und Dampf sind gleich.
- Die Molenbrüche der Komponenten in der Flüssigkeits- und Dampfphase haben ihren Gleichgewichtswert erreicht.

2.2.3 Gleichgewicht eines idealen binären Gemisches

Ein ideales Gemisch in der Flüssigkeits- und Dampfphase liegt dann vor, wenn die molekularen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten sowohl in der flüssigen als auch in der dampfförmigen Phase gleich sind. Für diesen Fall ist es möglich, die Gleichgewichtsdaten, z.B. die Gleichgewichtsmolenbrüche, nur aus Reinstoffdaten zu berechnen.

Für das ideale Flüssigkeitsgemisch gilt das so genannte Raoult'sche Gesetz:

„Der Partialdruck einer Komponente p_i über einem Flüssigkeitsgemisch der Konzentration \tilde{x}_i ist gleich dem Sattedampfdruck dieser Komponente $p_i^*(g)$ multipliziert mit ihrem Molenbruch im Flüssigkeitsgemisch \tilde{x}_i .“

Für ein binäres Gemisch erhält man (Raoult'sches Gesetz):

$$p_1 = p_1^*(g) \cdot \tilde{x}_1, \quad (\text{Gl.6})$$

$$p_2 = p_2^*(g) \cdot \tilde{x}_2. \quad (\text{Gl.7})$$

Für die ideale Gasphase gelten folgende Gesetze:

- Das Dalton'sche Gesetz:

„Der Gesamtdruck p eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrücke p_i der einzelnen Komponenten im Gemisch.“

$$p = p_1 + p_2 \quad (\text{Gl.8})$$

- Die Zustandsgleichung idealer Gase („Ideales Gasgesetz“):

$$p_i = n_i \cdot \frac{\mathcal{R} \cdot T}{V} \quad (\text{Gl.9})$$

Unter der Annahme der Gültigkeit der Zustandsgleichung idealer Gase auch für das Dampfgemisch lässt sich aus den Gleichungen 3, 4, 8 und 9 folgender Zusammenhang für den Molenbruch in der Gasphase herleiten:

$$\tilde{y}_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i \cdot \frac{V}{\mathcal{R} \cdot T}}{p \cdot \frac{V}{\mathcal{R} \cdot T}} = \frac{p_i}{p}. \quad (\text{Gl.10})$$

Der Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase ist also das Verhältnis des Partialdrucks dieser Komponente zum Gesamtdruck über dem Gemisch.

Für ein binäres Gemisch gilt demnach:

$$\tilde{y}_1 = \frac{p_1}{p}, \quad (\text{Gl.11})$$

$$\tilde{y}_2 = \frac{p_2}{p}. \quad (\text{Gl.12})$$

Setzt man Gleichung 6 und 7 in 11 und 12 ein, so erhält man:

$$\tilde{y}_1 = \frac{p_1^*(\vartheta)}{p} \cdot \tilde{x}_1, \quad (\text{Gl.13})$$

$$\tilde{y}_2 = \frac{p_2^*(\vartheta)}{p} \cdot \tilde{x}_2. \quad (\text{Gl.14})$$

Den Quotienten $p_i^*(\vartheta)/p$ nennt man Gleichgewichtskonstante K_i der Komponente i :

$$K_i = \frac{p_i^*(\vartheta)}{p}. \quad (\text{Gl.15})$$

Die Gleichgewichtskonstanten idealer Gemische sind eine Funktion der Temperatur ϑ und des Gesamtdrucks p :

$$K_i = K_i(\vartheta, p). \quad (\text{Gl.16})$$

Für nicht ideale Mischungen würde noch eine Abhängigkeit von der Konzentration hinzukommen:

$$K_i = K_i(\vartheta, p, \tilde{x}_i). \quad (\text{Gl. 16a})$$

Für die Komponenten 1 und 2 eines Zweistoffgemisches gilt demnach:

$$\tilde{y}_1 = K_1 \cdot \tilde{x}_1, \quad (\text{Gl.17})$$

$$\tilde{y}_2 = K_2 \cdot \tilde{x}_2. \quad (\text{Gl.18})$$

Das Verhältnis der Molenbrüche des Leichtersiedenden (1) zum Schwerersiedenden (2) in der Dampf- und Flüssigkeitsphase wird relative Flüchtigkeit bzw. thermodynamischer Trennfaktor α genannt:

$$\alpha = \frac{\tilde{y}_1/\tilde{y}_2}{\tilde{x}_1/\tilde{x}_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (\text{Gl.19})$$

Für ein binäres Gemisch kann man mit Hilfe der Gleichungen 13 und 14 bzw. 17 und 18 den Gleichgewichtsmolenbruch der Dampfphase \tilde{y}_i in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsmolenbruch \tilde{x}_i berechnen und graphisch darstellen (vgl. Abb. 1). Diese Darstellung nennt man Gleichgewichtsdigramm. Dabei wird die leichtersiedende Komponente mit dem Index (1) gekennzeichnet und nach rechts aufgetragen.

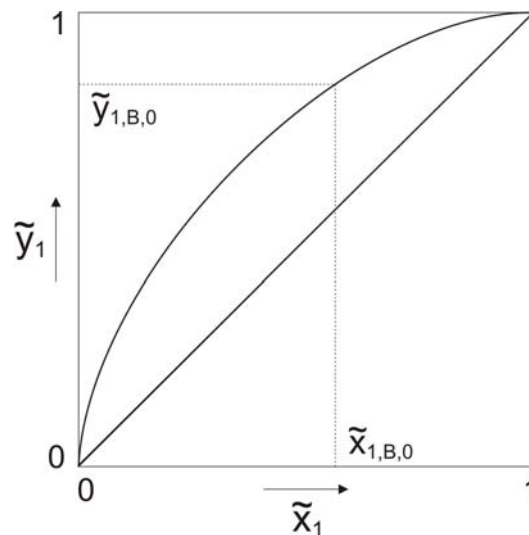


Abb. 1: Gleichgewichtsdiagramm $\tilde{y}_1 = f(\tilde{x}_1)$ für $p = \text{const.}$ (McCabe-Thiele-Diagramm)

2.3 Fraktionierte Destillation

Die offene Destillation wird mit einer einfachen Apparatur vorgenommen (Abb. 2). Durch Wärmezufuhr verdampft in der Blase das Flüssigkeitsgemisch mit der Anfangskonzentration $\tilde{x}_{1,B,0}$. Infolge des Siedens wird die Flüssigkeit gut durchmischt, die Konzentration ist überall in der Flüssigkeit gleich. Im Gleichgewicht zu $\tilde{x}_{1,0}$ entweicht zunächst ein Dampf mit der Konzentration $\tilde{y}_{1,B,0}$ (siehe Abb. 1), also mit einem höheren Anteil an Leichtersiedendem. Durch den vermehrten Übergang des Leichtersiedenden in die Dampfphase verarmt das Flüssigkeitsgemisch mit fortschreitender Destillation an Leichtersiedendem, und es verändert sich damit auch die Konzentration der ständig neu entstehenden Dampfphase. Dieser Dampf wird im Kühler vollständig kondensiert (Totalkondensator) und in der Vorlage aufgefangen. Unter der Voraussetzung, dass der zu einem Zeitpunkt entstehende Dampf im momentanen Gleichgewicht mit dem zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Flüssigkeitsgemisch in der Blase ist, kann man in Abhängigkeit von der Zeit in der Vorlage Gemische unterschiedlicher Konzentration $\tilde{x}_{1,D}(t) = \tilde{y}_{1,B}(t)$ auffangen.

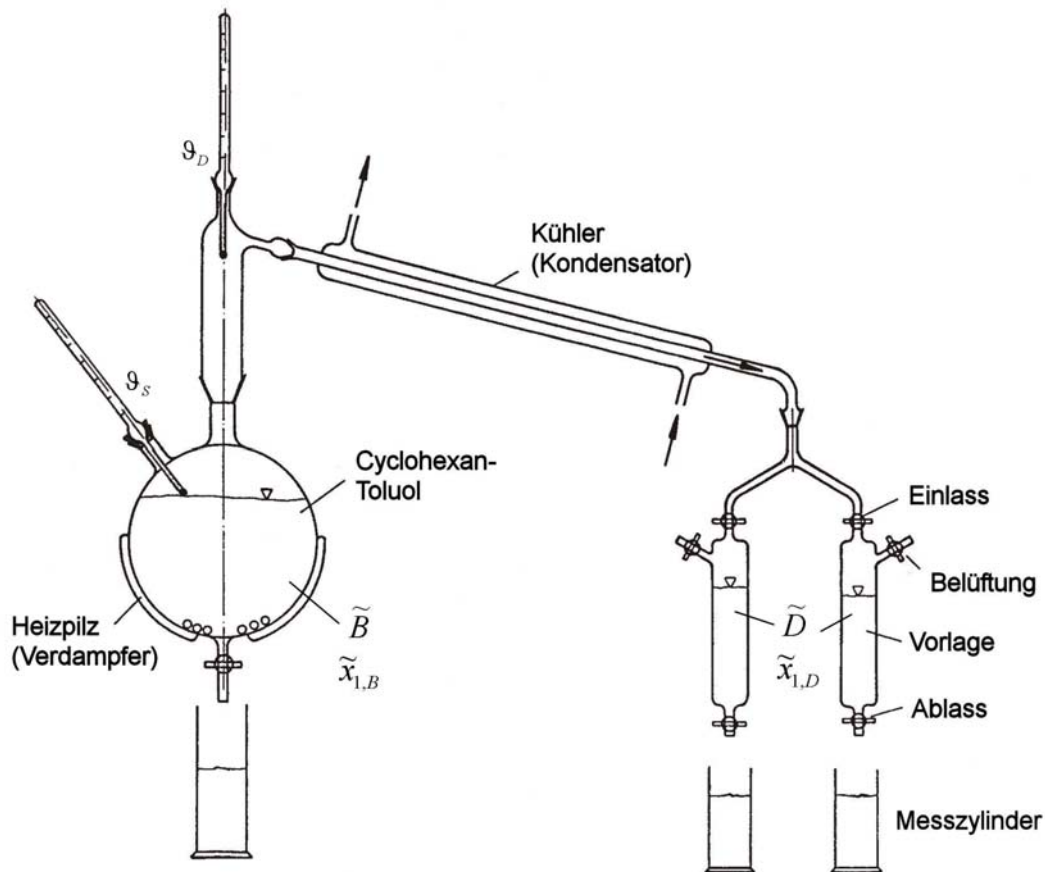


Abb. 2: Schemazeichnung der Destillationsapparatur

Eine Stoffmengenbilanz um Destillat und Blase für die Komponente (1) liefert direkt die mittlere Destillatkonzentration $\tilde{x}_{1,D,m}$:

$$\tilde{x}_{1,D,m} \cdot \tilde{D}_E = \tilde{B}_0 \cdot \tilde{x}_{1,B,0} - \tilde{B}_E \cdot \tilde{x}_{1,B,E} \quad (\text{Gl.20})$$

\tilde{D}_E : Destillatmenge [mol]

\tilde{B}_0 : Blaseninhalt zu Beginn der Destillation [mol]

\tilde{B}_E : Blaseninhalt bei Ende der Destillation [mol]

$\tilde{x}_{1,B,0}$: Blasenkonzentration zu Beginn der Destillation

$\tilde{x}_{1,B,E}$: Blasenkonzentration bei Ende der Destillation.

Eine Gesamtbilanz der Stoffmenge liefert dabei die gesammelte Destillatmenge:

$$\tilde{D}_E = \tilde{B}_0 - \tilde{B}_E \quad (\text{Gl.21})$$

Da im Versuch nur die Masse des Blaseninhalts und des Destillats per Wägung bestimmt wird, muss die Masse mit der Stoffmenge verknüpft werden. Dies geschieht über die mittlere Molmasse des Gemisches, die für ein Gemisch aus den Molenbrüchen und den Molmassen der einzelnen Komponenten bestimmt wird:

$$\tilde{M}_m = \tilde{x}_1 \cdot \tilde{M}_1 + \tilde{x}_2 \cdot \tilde{M}_2 = \tilde{x}_1 \cdot \tilde{M}_1 + (1 - \tilde{x}_1) \cdot \tilde{M}_2 \quad (\text{Gl.22})$$

Für die Verknüpfung von Masse (B, D) und Stoffmenge (\tilde{B}, \tilde{D}) gilt:

$$\tilde{D} = \frac{D}{\tilde{M}_{m,D}} \quad \text{und} \quad \tilde{B} = \frac{B}{\tilde{M}_{m,B}}. \quad (\text{Gl.23})$$

3. Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung von binären Gemischen

Ziel ist die Bestimmung einer physikalischen Größe Z , die eine eindeutige Funktion der Gemischzusammensetzung ist. Das Messergebnis wird als Kalibrierkurve Z über der Konzentration dargestellt. Bei Flüssigkeiten misst man häufig den Brechungsindex n^D [-], woraus dann mittels der Kalibrierkurve die vorliegende Konzentration abgelesen werden kann.

Der Brechungsindex n_i^D eines Mediums gibt das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum c_0 zu der im Medium c_i wieder. Demnach ist der Brechungsindex im Vakuum gleich 1:

$$n_i^D = \frac{c_0}{c_i}. \quad (\text{Gl.24})$$

Geht Licht von einem Medium 1 in ein anderes Medium 2 über, so kommt es zur Brechung des Lichtstrahls. Das Verhältnis von Einfallswinkel α_1 und Ausfallswinkel α_2 wird durch das Snellius-Brechungsgesetz beschrieben:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2^D}{n_1^D} \quad (\text{Gl.25})$$

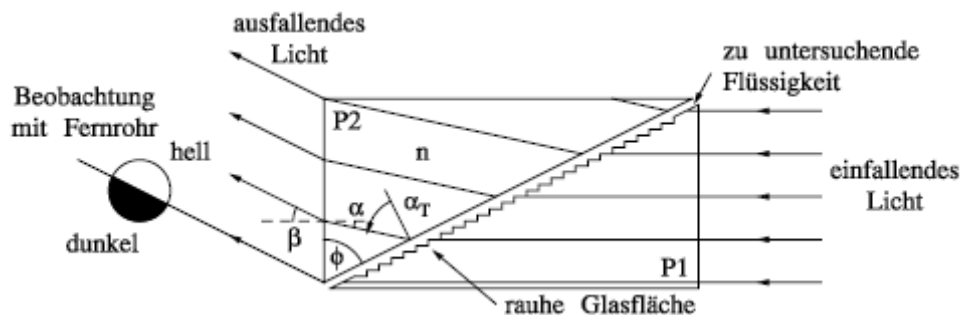
Wird nun α_2 größer als 90° , so tritt Totalreflexion auf. Der Grenzeinfallswinkel, ab dem Totalreflexion auftritt, ist eine Funktion der Brechungsindices der beteiligten Medien:

$$\sin \alpha_G = \frac{n_2^D}{n_1^D} \quad (\text{Gl.26})$$

Der Brechungsindex ist stark temperaturabhängig, daher müssen die Messungen bei der gleichen Temperatur wie die Kalibrierung des Gerätes durchgeführt werden (hier: 25°C).

Zur Bestimmung des Brechungsindex wird ein Refraktometer verwendet. Dieses misst den Grenzwinkel für die Totalreflexion zwischen Glas (mit bekanntem Brechungsindex) und der aufgetragenen Flüssigkeit (gesuchter Brechungsindex). Dabei wird ein Lichtstrahl durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Prismen (P1 und P2, siehe Abb. 4) gelenkt und durch ein Okular beobachtet. Der Beobachtungswinkel kann so verstellt werden, dass der bei einem bestimmten

Winkel durch die Totalreflexion verursachte Horizont (hell-dunkel) im Okular sichtbar ist. Das Refraktometer wird auf die gegebene Kalibriertemperatur thermostatisiert.



Quelle: Physik-

Praktikum Uni Stuttgart

Abb. 3: Bestimmung des Brechungsindex mit dem Refraktometer

Zur Messung des Brechungsindex wird im Refraktometer der zu erkennende Horizont scharf gestellt und anschließend mit der Mitte des Fadenkreuzes zur Deckung gebracht. Auf der darunter befindlichen kalibrierten Skala kann nun der Brechungsindex abgelesen werden.

4. Versuchsaufbau und -durchführung

4.1 Aufgabe

Bei konstantem Druck p (Atmosphärendruck) ist das Gemisch Cyclohexan-Toluol durch Destillation weitmöglichst zu trennen. Dazu ist der Konzentrationsverlauf der leichtersiedenden Komponente (Cyclohexan) in der Vorlage in Abhängigkeit von der auf die Anfangsblasenfüllung bezogenen Destillatmasse \tilde{D}/\tilde{B}_0 zu ermitteln. Am Ende des Destillierens ist durch Mischen aller Fraktionen die mittlere Destillatkonzentration zu messen. Außerdem soll die Siedetemperatur der Blase aufgenommen werden. Die Kalibrierkurven für die Dichte und den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Konzentration ermöglichen die Bestimmung der Konzentration aus den gemessenen Werten für Dichte und Brechungsindex.

Stoffdaten:

- **Cyclohexan**

Molmasse: $\tilde{M}_1 = 84,13 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$

Siedetemperatur bei Normaldruck (1013,3 mbar): $\vartheta_{nS,1} = 80,7 \text{ }^\circ\text{C}$

Dichte bei 25°C: $\rho_{25 \text{ }^\circ\text{C},1} = 774 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Sicherheitshinweise:

leichtentzündlich (F)

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren (unter dem Abzug).

- Von Zündquellen fernhalten Nicht rauchen.
- Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- **Toluol**

Molmasse: $\tilde{M}_2 = 92,13 \text{ kg/kmol}$

Siedetemperatur bei Normaldruck: $\vartheta_{nS,2} = 110,6^\circ\text{C}$

Dichte bei 25°C: $\rho_{25^\circ\text{C},2} = 861 \text{ kg/m}^3$

Sicherheitshinweise:

leichtentzündlich (F), gesundheitsschädlich beim Einatmen (Xn)

Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.

Berührung mit den Augen vermeiden.

Nicht in die Kanalisation gelangen lassen (nicht in den Abguss schütten!).

Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

4.2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn des Versuches ist aus Cyclohexan und Toluol eine Ausgangsmischung mit $\tilde{x}_{1,B,0} \approx 0,6$ herzustellen. Sofern die Ausgangsmischung von der Vorgängergruppe übernommen wird, ist stattdessen die Konzentration der Mischung auf den geforderten Wert einzustellen. Diese Mischung ist bis auf eine Konzentration von $\tilde{x}_{1,B,E} \approx 0,1$ in der Blase zu trennen (Kontrolle über Siedetemperatur, siehe Abb. 5). Dazu fülle man 2200 g der Mischung in die Destillierblase ein und bringe die Flüssigkeit durch Einschalten der Heizung zum Sieden. Die zum Erreichen einer gewünschten Siedeintensität eingestellte Heizleistung werde konstant gehalten. Vor dem Einschalten der Heizung werde auch das Kühlwasser für den Kondensator aufgedreht. Beim Einfließen des ersten Kondensats in die Vorlage beginnt die Zeitmessung. In Zeitintervallen von wenigen Minuten (abhängig von der eingestellten Heizleistung) wird der Vorlagebehälter durch Umstellen des Dreiwege-Hahnes am Einlass gewechselt. Am Ende einer jeden Destillatfraktion ist auch die Siedetemperatur in der Blase ϑ_s und die Temperatur im Dampfraum ϑ_D abzulesen. Zur Messung des Destillatvolumens entleere man die Vorlage durch Öffnen des Ablasshahns in einen Messzylinder. Die Destillatmasse wird durch Wägung des Zylinders bestimmt, während der Brechungsindex mit dem Refraktometer ermittelt wird. Die Konzentration der Fraktionen kann aus der Kalibrierkurve für den Brechungsindex abgelesen werden. Nach dem Erreichen der Blasenendkonzentration (Kontrolle über Siedetemperatur, siehe Abb. 5) und dem Abkühlen der Blase werden die Blasenendkonzentration und die in der Blase

verbliebene Masse bestimmt. Die mittlere Destillatkonzentration bestimme man an der Mischung aller Fraktionen.

Sicherheitshinweise: Zunächst muss die Wasserzufuhr zum Kühler angeschaltet werden, bevor der Heizpilz in Betrieb genommen wird. Die Belüftungshähne der Vorlagebehälter müssen stets geöffnet sein, da sonst ein Überdruck in der Anlage entsteht.

4.3 Auswertung

- Tragen Sie die gemessene Destillatmenge \tilde{D}/\tilde{B}_0 in Abhängigkeit der Zeit in einem Diagramm auf und diskutieren Sie den Kurvenverlauf unter der Annahme einer konstanten Blasenheizleistung. Inwiefern unterscheidet sich der experimentell ermittelte vom erwarteten Kurvenverlauf?
- Tragen Sie die gemessene Destillatkonzentration $\tilde{x}_{1,D}$ über der bezogenen Destillatmenge \tilde{D}/\tilde{B}_0 auf. Der gemessene Verlauf $\tilde{x}_{1,D} = f(\tilde{D}/\tilde{B}_0)$ ist zu diskutieren.
- Vergleichen Sie die gemessene mittlere Destillatkonzentration mit der nach Gleichung 20 berechneten vergleichen und diskutieren Sie das Ergebnis.

Alle benötigten Formeln zur Berechnung der einzelnen Größen sind im Versuchsprotokoll aufzuführen, damit die Berechnung nachvollziehbar ist!

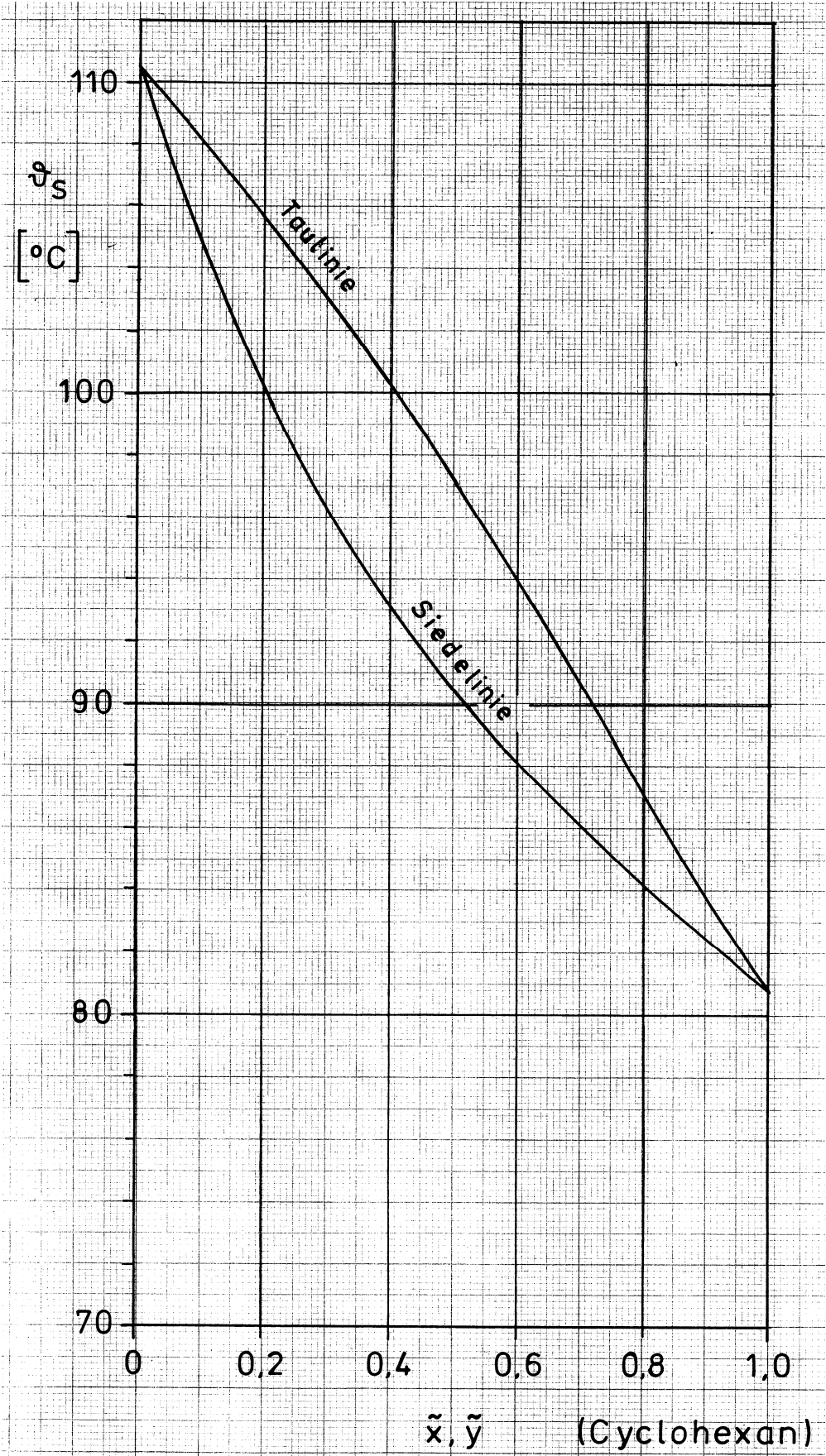


Abb. 4: Siede- und Tautlinie des Gemischs Cyclohexan-Toluol bei 1013,3 mbar

Versuchsprotokoll

Namen:

Datum:

Ausgangsmischung:

Selbst hergestellt / übernommen von Vorgängergruppe

B_0	$n_{B,0}^D$	$\tilde{x}_{1,B,0}(n^D)$	$B_{1,0}$	$B_{2,0}$	$\tilde{M}_{m,B,0}$	\tilde{B}_0
in kg	[-]	[-]	in kg	in kg	in $\frac{g}{mol}$	in mol

Gesamtes Destillat:

$n_{D,m}^D$	$\tilde{x}_{1,D,m}(n^D)$	$\tilde{M}_{m,D,m}$	D_m	\tilde{D}_m	$\tilde{x}_{1,D,m}(ber.)$
[-]	[-]	in $\frac{g}{mol}$	in kg	in mol	[-]

Blasenrückstand:

$n_{D,E}^D$	$\tilde{x}_{1,B,E}(n^D)$	$\tilde{M}_{m,B,E}$	B_E	\tilde{B}_E
[-]	[-]	in $\frac{g}{mol}$	in g	in mol

