

3. THERMODYNAMISCHE BEHANDLUNG DER BLASENDESTILLATION

Im folgenden wird der Destillationsverlauf aus der Sicht der kontinuierlichen Thermodynamik diskutiert. Dabei wird davon ausgegangen, daß es sich um ein oder mehrere Ensembles chemisch ähnlicher Spezies, wie z.B. Aliphaten- bzw. Aromatenfraktion eines Benzins handelt. Weiterhin wird eine Kolonne unendlicher Trennleistung mit unendlichem Rückfluß vorausgesetzt.

Als Zusatz können eine oder mehrere anders geartete, diskrete Komponenten, wie z.B. ein Alkohol aufzutreten. Diese können als Grenzfall eines Ensembles betrachtet werden, das durch nur einen Stoff repräsentiert wird. Dann ist die Verteilungsfunktion dieses Ensembles eine Dirac-Funktion $\delta(x)$. Für diese gilt bekannterweise:

$$\delta(x \neq 0) = 0; \quad \delta(x = 0) = \infty; \quad \int_x \delta(x) dx = 1. \quad (3.1)$$

3.1 Verlauf der Destillation eines Kohlenwasserstoffgemisches ohne Azeotropie - die „wahre“ Siedekurve

Trägt man bei der Destillation eines Kohlenwasserstoffgemisches die Kopftemperatur T der Kolonne gegen die bis dahin übergegangene relative Destillatmasse I^{Kopf} auf, erhält man die sogenannte „wahre“ Siedekurve (TBP-Kurve). In dem einfachsten Fall (nur ein Ensemble), Abb. 3.1, kann man also die Funktion

$$I^{Kopf}(T) = I(\tau) \quad (3.2)$$

als integrale Verteilungsfunktion bezüglich der Reinstoffsiedetemperatur τ betrachten, da die Komponenten entsprechend ihrer Reinstoffsiedetemperaturen übergehen ($T = \tau$). Daraus kann man die differenzielle Verteilungsdichtefunktion $W(\tau)$ (intensive Massenverteilungsfunktion)

$$W(\tau) = dI(\tau)/d\tau \quad (3.3)$$

ableiten. Diese gibt den Massenbruch aller Spezies mit τ -Werten aus dem engen Siedetemperaturintervall $\tau \in [\tau, \tau + d\tau)$ an. Anders ausgedrückt gilt:

$$I(\tau) = \int_{\tau_0}^{\tau} W(\tau) d\tau. \quad (3.4)$$

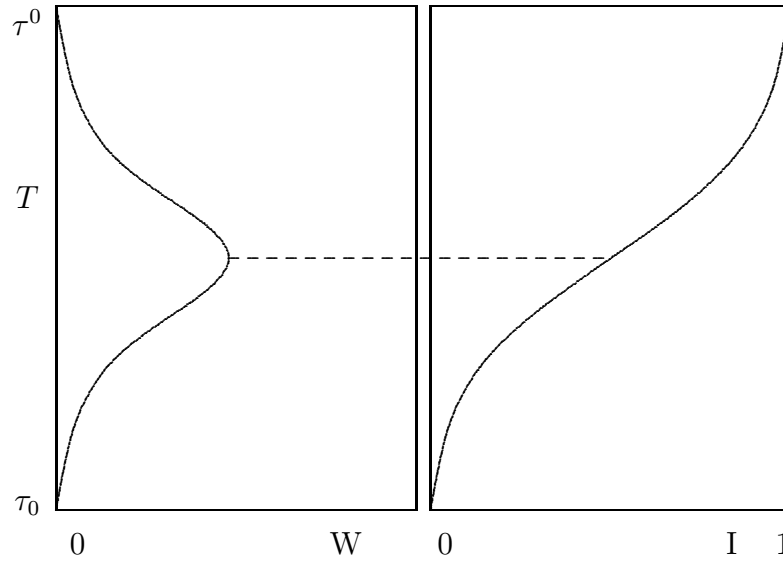


Abb. 3.1: TBP-Kurve (rechts) und differentielle Verteilungsfunktion (links) eines Aliphatangemisches bei unendlicher Trennleistung der Destillationskolonne ($T = \tau$).

Da die relative Destillatmenge I im gesamten Destillationsbereich vom Siedeanfang τ_0 bis zum Siedeende τ^0 auf eins normiert ist, ergibt sich für die differenzielle Verteilungsdichtefunktion $W(\tau)$ die folgende Beziehung:

$$I(\tau^0) = \int_{\tau_0}^{\tau^0} W(\tau) d\tau = 1. \quad (3.5)$$

Für den allgemeinen Fall (n Ensembles) gilt in Verallgemeinerung von Gl. (3.4):

$$I(\tau) = \sum_{j=1}^n \xi_j I_j(\tau); \quad I_j(\tau) = \int_{\tau_{j,0}}^{\tau} W_j(\tau) d\tau. \quad (3.6)$$

Dies ist die allgemeine Gleichung für die „wahre“ Siedekurve. ξ_j ist dabei der Massenbruch des Ensembles j . Diskrete Zusatzkomponenten werden durch die Dirac-Funktion, Gl. (3.1), beschrieben.

Abb. 3.2 zeigt ein Beispiel mit einem Aliphatangemisch Al und einer diskreten Zusatzkomponente i . In diesem Fall gilt für die Zusammensetzung am Kolonnenkopf:

$$W(\tau) = \xi_{Al} W_{Al}(\tau) + \xi_i \delta(\tau - \tau_i); \quad I(\tau) = \xi_{Al} I_{Al}(\tau) + \xi_i I_i. \quad (3.7)$$

I_i ist für $\tau < \tau_i$ gleich 0 und sonst gleich 1.

In beiden Abbn. 3.1 und 3.2 haben wir es mit einer „wahren“ Siedekurve zu tun, die Gl. (3.6)

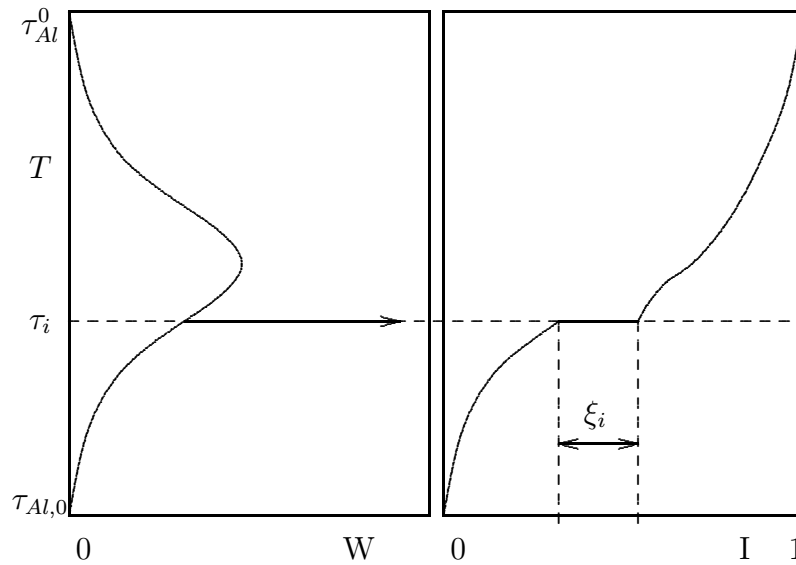


Abb. 3.2: Zusammenhang zwischen der TBP-Kurve (rechts) und der Verteilungsfunktion (links) eines Aliphategemisches mit einer azeotropbildenden Zusatzkomponente bei unendlicher Trennleistung der Destillationskolonne ohne Azeotropie¹.

erfüllt. Der temperaturkonstante Verlauf ($T = \tau_i$) der TBP-Kurve im rechten Teil von Abb. 3.2 entspricht der Destillation der reinen Zusatzkomponente i .

3.2 Verlauf der Destillation eines Kohlenwasserstoffgemisches mit einem Azeotropbildner

Ist die Zusatzkomponente i aus dem vorhergehenden Abschnitt ein Azeotropbildner, z.B. ein Alkohol, ändert sich die Situation, denn nun können in einem bestimmten Siedebereich $[\tau_{Al}^B, \tau_{Al}^E]$ Azeotrope gebildet werden. In diesem Bereich gilt die Gl. (3.6) nicht mehr. Im folgenden wird stets der Fall von Siedetemperaturminimumazeotropie diskutiert. Hier gehen azeotrope Gemische bei niedrigerer Temperatur als der entsprechenden Reinstoffsiedetemperatur über. Es kommt zur Verfälschung der „wahren“ Siedekurve (TBP-Kurve).

3.2.1 Verfälschung der TBP-Kurve

Abb. 3.3 stellt ein System des Typs Aliphaten-Azeotropbildner dar. Die Aliphaten aus dem Siedebereich $[\tau_{Al,0}, \tau_{Al}^0]$ sollen in dem Bereich $[\tau_{Al}^B, \tau_{Al}^E]$ Azeotrope bilden können. In der Regel werden nicht alle Azeotrope gebildet, da der Azeotropbildner früher verbraucht wird. Deshalb erstreckt sich dieser Bereich nur von τ_{Al}^B bis $\tau_{Al}^{E'}$. $\tau_{Al}^{E'}$ ist die Reinstoffsiedetemperatur des letzten

¹ Der Pfeil auf der linken Seite des Bildes steht für die Dirac-Funktion.

Aliphaten, der den Kolonnenkopf tatsächlich als Azeotrop verläßt.

Die Kopftemperatur T ($T < \tau$ für Azeotrope) steigt kontinuierlich, bis alle Azeotrope gebildet wurden. Danach folgt ein Temperatursprung. Die Siedetemperatur T^E , des letzten gebildeten Azeotrops kann im Grenzfall der Siedetemperatur τ_i des Azeotropbildners gleich sein. Der gestrichelte Verlauf in Abb. 3.3 zeigt zum Vergleich den Fall ohne Azeotropieeinfluß. Mit $T < \tau$ gilt auch $I^{Kopf}(T) = I(\tau)$ nicht mehr.

$$W^{Kopf}(T) = \frac{dI^{Kopf}(T)}{dT} \quad (3.8)$$

ist das Analogon zu $W(\tau)$. Die nun verfälschte TBP-Kurve wird im folgenden nur noch als Siedekurve bezeichnet.

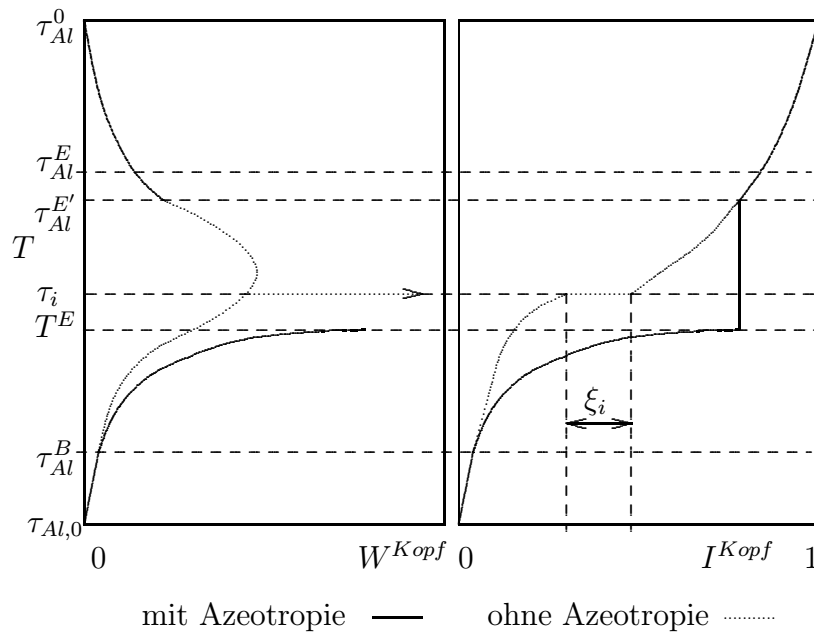


Abb. 3.3: Zusammenhang zwischen der Siedekurve (rechts) und der Verteilungsfunktion (links) eines Aliphategemisches mit einer azeotropbildenden Zusatzkomponente bei unendlicher Trennleistung der Destillationskolonne².

3.2.2 Phasen einer Destillation bei Bildung von nur aliphatischen Azeotropen

Bei der Destillation eines Gemisches des Typs Aliphaten + Azeotropbildner kann man vier Destillationsphasen unterscheiden.

² Der Pfeil auf der linken Seite des Bildes steht für die Dirac-Funktion.

Alphatendestillation 1 ($\tau_{Al,0} \leq T < \tau_{Al}^B$)

In dieser Phase destillieren reine Aliphaten in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen. Die TBP-Kurve ist unverfälscht. Die Kopftemperatur T entspricht also der Reinstoffsiedetemperatur τ . Daher gilt:

$$T = \tau \quad (3.9)$$

$$W^{Kopf}(T) = \xi_{Al} W_{Al}(\tau) \quad (3.10)$$

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^T W_{Al}(\tau) d\tau. \quad (3.11)$$

Azeotropdestillation ($\tau_{Al}^B \leq T \leq T^E$)

Mit dem Anfang dieser Phase beginnt die Verfälschung der TBP-Kurve.

In dieser Phase destillieren azeotrope Gemische bestehend aus der Aliphatenfraktion Al und der Zusatzkomponente i mit dem Massenbruch ξ_{i-Al}^{Az} in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen ϑ_{i-Al}^{Az} . Im Fall der Minimumazeotropie gilt für die Kopftemperatur T :

$$T = \vartheta_{i-Al}^{Az}(\tau) \leq \tau. \quad (3.12)$$

$\vartheta_{i-Al}^{Az}(\tau)$ gibt die Azeotropsiedetemperatur in Abhängigkeit von der Reinstoffsiedetemperatur des Aliphaten an. Bei τ_{Al}^B wird theoretisch das 1. Azeotrop gebildet. Der Massenbruch des Azeotropbildners i (Alkohol) im Azeotrop beträgt $\xi_{i-Al}^{Az} = 0$. Mit wachsendem τ wächst auch ϑ_{i-Al}^{Az} , wobei aber Gl.(3.12) gilt. Gleichfalls wächst auch ξ_{i-Al}^{Az} bis für $\vartheta_{i-Al}^{Az} = \tau_i$ (Reinstoffsiedetemperatur des Azeotropbildners i) gerade $\xi_{i-Al}^{Az} = 1$ gilt.

Liegt genügend Zusatzkomponente vor, werden alle theoretisch möglichen Azeotrope gebildet. Praktisch wird jedoch der Azeotropbildner stets vor Erreichen der oberen Temperaturgrenze verbraucht. In den beiden Temperaturgrenzfällen kann man auch Aussagen über die Ableitungen von $\vartheta_{i-Al}^{Az}(\tau)$ nach τ herleiten (Glindemann et al. (1997)). Die Charakteristika der beiden Grenzfälle können wie folgt zusammengefaßt werden.

Untere Temperaturgrenze

$$\tau = \tau_{Al}^B = \vartheta_{i-Al}^{Az}; \quad \xi_{i-Al}^{Az} = 0; \quad \lim_{\tau \rightarrow \tau_{Al}^B} \left(\frac{\partial \vartheta_{i-Al}^{Az}}{\partial \tau} \right)_p = 1. \quad (3.13)$$

Obere Temperaturgrenze

$$\tau = \tau_{Al}^E; \quad \vartheta_{i-Al}^{Az} = \tau_i; \quad \xi_{i-Al}^{Az} = 1; \quad \lim_{\tau \rightarrow \tau_{Al}^E} \left(\frac{\partial \vartheta_{i-Al}^{Az}}{\partial \tau} \right)_p = 0. \quad (3.14)$$

Die Funktionen $\vartheta_{i-Al}^{Az}(\tau)$ und $\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)$ verlaufen im Intervall $\tau_{Al}^B \leq \tau \leq \tau_{Al}^E$ monoton wachsend. Die Azeotropdestillation findet im Temperaturintervall $\tau_{Al}^B \leq \tau \leq T^E$ statt, wobei die Kopftemperatur T^E die Siedetemperatur des letzten tatsächlich übergehenden Azeotrops ist. Für diese gilt:

$$\tau_{Al}^B \leq T^E \leq \tau_i. \quad (3.15)$$

Der zur Azeotropsiedetemperatur T^E gehörende Aliphathat die Reinstoffsiedetemperatur $\tau_{Al}^{E'}$. In der Phase der Azeotropdestillation gilt für die Funktion $W^{Kopf}(T)$:

$$W^{Kopf}(T) = \frac{d\tau}{dT} \frac{\xi_{Al} W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}. \quad (3.16)$$

$I^{Kopf}(T)$ ist die Summe der Beiträge aus der vorhergehenden (Aliphathendestillation 1) und der jetzigen Phase. Man berechnet sie nach:

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^T \frac{d\tau}{dT} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} dT \quad (3.17)$$

bzw.

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^T \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau, \quad (3.18)$$

wobei der Zusammenhang zwischen T und τ aus Gl. (3.12) folgt.

Den Massenbruch I_i^{Kopf} der azeotropbildenden Zusatzkomponente i , der während der Azeotropdestillation am Kolonnenkopf überdestillierte, berechnet man nach:

$$I_i^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^T \frac{d\tau}{dT} \frac{\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} W_{Al}(\tau) dT = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^T \frac{\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} W_{Al}(\tau) d\tau. \quad (3.19)$$

Die Reinstoffsiedetemperatur $\tau_{Al}^{E'}$ des letzten als Azeotrop übergehenden Aliphathen ergibt sich aus

$$I_i^{Kopf}(T^E) = 1 - \xi_{Al} \quad (3.20)$$

bzw. mit Gl. (3.19) aus

$$1 - \xi_{Al} = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} W_{Al}(\tau) d\tau. \quad (3.21)$$

Lücke/Sprung ($T^E < T \leq \tau_{Al}^{E'}$)

Nach Verbrauch der azeotropbildenden Zusatzkomponente folgt ein Temperatursprung. An dieser Stelle destillieren keine Stoffe, da die Aliphaten aus diesem Siedebereich in der vorhergehenden Phase verbraucht wurden.

Die Kopftemperatur T steigt von T^E auf $\tau_{Al}^{E'}$. Für die Funktion $W_{Al}^{Kopf}(\tau)$ gilt im Intervall $T^E < T \leq \tau_{Al}^{E'}$

$$W^{Kopf}(\tau) = 0 \quad (3.22)$$

und für $I^{Kopf}(T)$

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau = const. \quad (3.23)$$

Aliphattendestillation 2 ($\tau_{Al}^{E'} < T < \tau_{Al}^0$)

Mit dem Anfang dieser Phase endet die Verfälschung der TBP-Kurve.

Nach dem Temperatursprung destillieren wieder reine Aliphate in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen. Nun gelten wieder solche Gleichungen wie in der ersten Phase. Insgesamt ergibt sich

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^E}^T W_{Al}(\tau) d\tau. \quad (3.24)$$

3.3 Verlauf der Destillation bei Bildung von aliphatischen und aromatischen Azeotropen

Enthält das Kohlenwasserstoffgemisch außer Aliphaten auch Aromaten, muß das berücksichtigt werden. Die Aromaten, $[\tau_{Ar,0}, \tau_{Ar}^0]$, bilden nämlich mit einem Azeotropbildner ähnlich wie die Aliphaten Siedetemperaturminimumazeotrope.

3.3.1 Verfälschung der TBP-Kurve

Abb. 3.4 stellt ein System Aliphaten-Aromaten-Azeotropbildner dar. Nun ist die Lage komplizierter als in der im Abschnitt 3.2 dargestellten Variante. Die Aromaten können Azeotrope in einem Siedebereich $[\tau_{Ar}^B, \tau_{Ar}^E]$ bilden ($\tau_{Ar}^B > \tau_{Al}^B$). Der Einfachheit halber wird in Abb. 3.3 angenommen, daß alle theoretisch möglichen aromatischen Azeotrope gebildet werden. Weiterhin

stellt die differentielle Kurve die summarische Verteilungsfunktion der Aliphaten und der Aromaten dar.

Der Lücke folgt jetzt ein kleiner Siedeabschnitt $[\tau_{Ar}^E, \tau_{Al}^{E'}]$, in dem reine Aromaten destillieren. Wie stark dieser ausgeprägt ist, hängt vom Aromatenanteil in der Mischung ab.

Während der Sprung im rechten Teil von Abb. 3.3 ohne Anwesenheit von Aromaten von T^E bis $\tau_{Al}^{E'}$ ginge, ist er jetzt auf das Intervall $T^E < \tau \leq \tau_{Ar}^E$ beschränkt. Die Aromaten haben einen kleineren azeotropen Bereich, so daß in dem aliphatischen Sprung oberhalb τ_{Ar}^E reine Aromaten destillieren können.

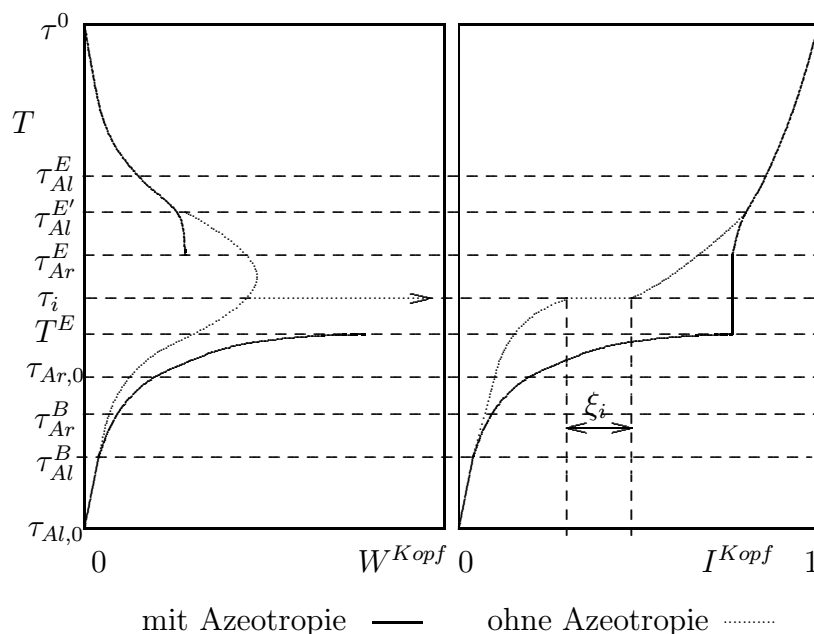


Abb. 3.4: Zusammenhang zwischen der Siedekurve (rechts) und der Verteilungsfunktion (links) eines Kohlenwasserstoffgemisches (Aliphaten und Aromaten) mit einer azeotropbildenden Zusatzkomponente bei unendlicher Trennleistung der Destillationskolonne³.

3.3.2 Phasen einer Destillation bei Bildung von aliphatischen und aromatischen Azeotropen

Die Destillation eines Gemisches bestehend aus Alkanen, Aromaten und einem Azeotropbildner kann man, analog zu dem oben beschriebenen Fall ohne Aromaten, gewöhnlich in die folgenden Phasen einteilen:

³ Der Pfeil auf der linken Seite des Bildes steht für die Dirac-Funktion.

Alphatendestillation ($\tau_{Al,0} \leq T < \tau_{Al}^B$)

Es destillieren reine Aliphaten in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen. Das ist meistens ein kleiner Bereich zwischen dem Siedeanfang der Aliphaten $\tau_{Al,0}$ und der Siedetemperatur des ersten Azeotropes τ_{Al}^B . Es gelten hier Gl. (3.9)-(3.11).

Azeotropdestillation 1 ($\tau_{Al}^B \leq T < \vartheta_{i-Ar}^{Az}(\tau_{Ar,0})$)

Mit dem Anfang dieser Phase beginnt die Verfälschung der TBP-Kurve.

Es wird angenommen, daß der am niedrigsten siedende Aromat bereits Azeotrope bildet ($\tau_{Ar,0} > \tau_{Ar}^B$). In diesem Fall destillieren zunächst azeotrope Gemische des Typs Aliphat + Azeotropbildner in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen. Die Siedetemperatur des ersten aliphatischen Azeotrops τ_{Al}^B ist niedriger als die des ersten aromatischen Azeotrops $\vartheta_{i-Ar}(\tau_{Ar,0})$. In diesem Bereich gilt für die Kopftemperatur T

$$\tau_{Al}^B \leq T < \vartheta_{i-Ar}^{Az}(\tau_{Ar,0}). \quad (3.25)$$

Der Wert von T gleicht dann dem der Siedetemperatur $\vartheta_{i-Al}(\tau)$ des gerade destillierenden aliphatischen Azeotrops:

$$T = \vartheta_{i-Al}(\tau). \quad (3.26)$$

In dieser Phase gilt für die Funktion $W^{Kopf}(T)$ Gl. (3.16). Für die Funktion $I^{Kopf}(T)$ gilt Gl. (3.17). Es wird angenommen, daß der Azeotropbildner (Alkohol) so reichlich zur Verfügung steht, daß alle Azeotrope dieses Bereichs gebildet werden können.

Azeotropdestillation 2 ($\vartheta_{i-Ar}^{Az}(\tau_{Ar,0}) \leq T \leq T^E$)

Zu den aliphatischen kommen auch Azeotrope des Typs Aromat + Azeotropbildner hinzu. Für die Kopftemperatur T gilt:

$$\vartheta_{i-Ar}^{Az}(\tau_{Ar,0}) \leq T \leq T^E \quad (3.27)$$

$$T = \vartheta_{i-Al}(\tau) = \vartheta_{i-Ar}(\tau'). \quad (3.28)$$

Der Aliphatenanteil W_{Al}^{Kopf} Verteilungsfunktion W^{Kopf} ist durch Gl. (3.16) gegeben. Der Aromatenanteil W_{Ar}^{Kopf} der Verteilungsfunktion W^{Kopf} ist analog zu Gl. (3.16) über:

$$W_{Ar}^{Kopf}(T) = \frac{d\tau'}{dT} \frac{\xi_{Ar} W_{Ar}(\tau')}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau')}. \quad (3.29)$$

zu berechnen. In die Funktion I^{Kopf} gehen beide Beiträge ein:

$$I^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar,0}}^{\tau'} \frac{W_{Ar}(\tau')}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau')} d\tau'. \quad (3.30)$$

wobei sich τ und τ' aus Gl. (3.28) ergeben. Ähnlich wie in Gl. (3.19) berechnet man den Massenbruch I_i^{Kopf} des Azeotropbildners, der während der Azeotropdestillation überdestillierte, nach:

$$I_i^{Kopf}(T) = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau} \frac{\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar,0}}^{\tau'} \frac{\xi_{i-Ar}^{Az}(\tau')}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau')} W_{Ar}(\tau') d\tau'. \quad (3.31)$$

Am Ende dieser Phase sind die Aliphaten aus dem Siedebereich $\tau \in [\tau_{Al}^B, \tau_{Al}^{E'}]$ und die Aromaten aus $\tau' \in [\tau_{Ar,0}, \tau_{Ar}^E]$ überdestilliert.

Die Azeotropdestillation endet mit dem Verbrauch der azeotropbildenden Zusatzkomponente (Alkohol) bei der Temperatur

$$T^E = \vartheta_{i-Al}^{Az}(\tau_{Al}^{E'}). \quad (3.32)$$

$\tau_{Al}^{E'}$ ergibt sich aus der Bedingung

$$I_i^{Kopf}(T) = 1 - \xi_{Al} - \xi_{Ar}, \quad (3.33)$$

so daß gilt

$$1 - \xi_{Al} - \xi_{Ar} = \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{\xi_{i-Al}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar,0}}^{\tau_{Ar}^E} \frac{\xi_{i-Ar}^{Az}(\tau)}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau)} W_{Ar}(\tau) d\tau, \quad (3.34)$$

wobei τ_{Ar}^E die Reinstoffsiedetemperatur des letzten Aromaten ist, der Azeotrope mit dem Alkohol i bilden kann. $\tau_{Al}^{E'}$ ist die Reinstoffsiedetemperatur des letzten Aliphaten, der tatsächlich Azeotrope bildet. Es gilt $\tau_{Al}^{E'} \leq \tau_{Al}^E$. τ_{Al}^E identifiziert den letzten Aliphaten, der theoretisch Azeotrope bilden könnte, wenn ausreichend Alkohol vorhanden wäre. Es wurde mit $\tau_{Al}^{E'} > \tau_{Ar}^E$ angenommen, daß genügend Alkohol vorliegt, um alle möglichen aromatischen Azeotrope zu bilden.

Lücke/Sprung ($T^E < T \leq \tau_{Ar}^E$)

Es folgt ein Siedetemperatursprung. An dieser Stelle destillieren keine Stoffe, da die Aliphaten und die Aromaten aus diesem Siedebereich als Azeotrope destillierten. Der Sprung ist jetzt allerdings kürzer, als in dem Fall ohne Aromaten, denn im Bereich $\tau_{Ar}^E \leq T \leq \tau_{Al}^{E'}$ destillieren jetzt reine Aromaten. Es gilt im Intervall $T^E < T \leq \tau_{Ar}^E$:

$$W^{Kopf}(T) = 0 \quad (3.35)$$

und

$$I_i^{Kopf}(T) = const. \quad (3.36)$$

Aromatendestillation ($\tau_{Ar}^E < T \leq \tau_{Al}^{E'}$)

Es destillieren reine Aromaten. Das ist ein Bereich, der wegen der vorangegangenen Azeotropdestillation aliphatenfrei ist. Das rührt daher, daß die Aliphaten in einem viel größeren Siedetemperaturbereich als die Aromaten Azeotrope bilden. Die TBP-Kurve bleibt immer noch verfälscht, es gilt aber $T = \tau$.

Für die Funktion I^{Kopf} kommt hier nur der Beitrag der Aromaten hinzu:

$$\begin{aligned}
 I^{Kopf}(T) &= \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau \\
 &+ \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar,0}}^{\tau_{Ar}^E} \frac{W_{Ar}(\tau)}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau)} d\tau \\
 &+ \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar}^E}^T W_{Ar}(\tau) d\tau.
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Aliphaten-/Aromatendestillation ($\tau_{Al}^{E'} < T \leq \tau^0$)

Erst mit dem Anfang dieser Phase endet die Verfälschung der TBP-Kurve.

Nun destillieren reine Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen. Die Funktion $I^{Kopf}(\tau)$ ist nun die Summe der Beiträge beider Fraktionen aus allen Destillationsphasen. Nimmt man für die Aliphaten und die Aromaten das gleiche Siedeende an ($\tau_{Al}^0 = \tau_{Ar}^0 = \tau^0$) folgt insgesamt:

$$\begin{aligned}
 I^{Kopf}(T) &= \xi_{Al} \int_{\tau_{Al,0}}^{\tau_{Al}^B} W_{Al}(\tau) d\tau \\
 &+ \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^B}^{\tau_{Al}^{E'}} \frac{W_{Al}(\tau)}{1 - \xi_{i-Al}^{Az}(\tau)} d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar,0}}^{\tau_{Ar}^E} \frac{W_{Ar}(\tau)}{1 - \xi_{i-Ar}^{Az}(\tau)} d\tau \\
 &+ \xi_{Al} \int_{\tau_{Al}^{E'}}^T W_{Al}(\tau) d\tau + \xi_{Ar} \int_{\tau_{Ar}^E}^T W_{Ar}(\tau) d\tau.
 \end{aligned} \tag{3.38}$$