1 Grundlagen

1.1 Übersicht über die thermischen Trennverfahren, Prinzipien

In einer *verfahrenstechnischen Produktionsanlage* werden Produkte durch chemische und physikalische Umwandlungen von Rohstoffen und Zwischenprodukten hergestellt. Die Produktionsanlage stellt dabei eine in sich abgeschlossene technische Baueinheit dar, die nur über Transportwege und Transportleitungen für Personal, Rohstoffe, Hilfsstoffe, Produkte, Betriebsmittel und Energien über die Anlagengrenze hinaus mit dem übrigen Betrieb verbunden ist. Sie setzt sich, wie Abb. 1-1 zeigt, aus der Hauptanlage zur Durchführung des eigentlichen Produkterzeugungsverfahrens und verschiedenen Nebenanlagen zusammen.

Die Hauptanlage besteht aus Anlagenteilen zur Durchführung chemischer Stoffumwandlungen (*unit processes*) und physikalischer Grundoperationen (*unit operations*) wie Trennen, Vereinigen, Zerteilen, Formgeben, Wärmeübertragen, Fördern, Lagern, Verpacken. Ihr verfahrensunabhängig allgemein gültiger Aufbau ist in Abb. 1-2 dargestellt.

Das Charakteristische einer Anlage zur Erzeugung eines bestimmten Produkts ist die produktbezogene Kombination dieser Anlagenteile. Das Charakteristische eines Verfahrens zur Erzeugung eines bestimmten Produkts ist die produktbezogene Synthese aus Verfahrenseinheiten.

Bei der chemischen Umwandlung der Rohstoffe fallen *homogene* und *heterogene* Gemische an (Abb. 1-2 und 1-3), die entsprechend dem eingestellten Umsatz der chemischen Reaktion im allgemeinen alle Reaktionsteilnehmer, also Rohstoffe und Reaktionsprodukte, enthalten. Diese Gemische müssen mit Hilfe von Trennverfahren aufbereitet, d.h. in die gewünschten Produkte und die rezirkulierbaren Rohstoffe mit der jeweils geforderten Reinheit zerlegt werden.

Tab. 1-1 gibt einen Überblick über die Verfahren zur physikalischen Trennung homogener (einphasiger) und heterogener (zwei- oder mehrphasiger) Gemische. Einteilungsprinzip ist dabei die treibende Kraft des Trennvorgangs.

Homogene Gemische mit molekulardisperser Verteilung der einzelnen Gemischkomponenten können meist nur mittels thermischer Trennverfahren zerlegt werden.

Thermische Trennverfahren sind Stofftransportoperationen, molekulare Triebkraftprozesse. Bei ihnen werden Stoffe und meist auch Wärme zwischen mindestens zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung ausgetauscht. Diese Phasen sind Gemischphase(n) und selektive Zusatzphase. Die Zusatzphase wird entweder unter Energiezufuhr und/oder unter Zuhilfenahme eines Hilfsstoffs aufgebaut. Über die Zusatzphase werden auch die für den Stoff- und Wärmetransport notwendigen treibenden „Kräfte“, Konzentrationsgefälle und Temperaturgefälle, errichtet.

In Abb. 1-4 sind die thermischen Trennverfahren aufgelistet und in Tab. 1-2 durch die am Stoffaustausch beteiligten Phasen gekennzeichnet.

Die thermische Trennung von Gemischen läuft in folgenden Einzelschritten ab:

- *Erster Schritt:* zur ursprünglich allein vorhandenen Gemischphase(n) wird eine Zusatzphase errichtet. Hierzu muß Energie zugeführt werden oder ein Hilfsstoff zum Einsatz kommen.

Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, Dritte Auflage. Klaus Sattler
Copyright © 2001 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim
ISBN: 3-527-30243-3

COPYRIGHTED MATERIAL

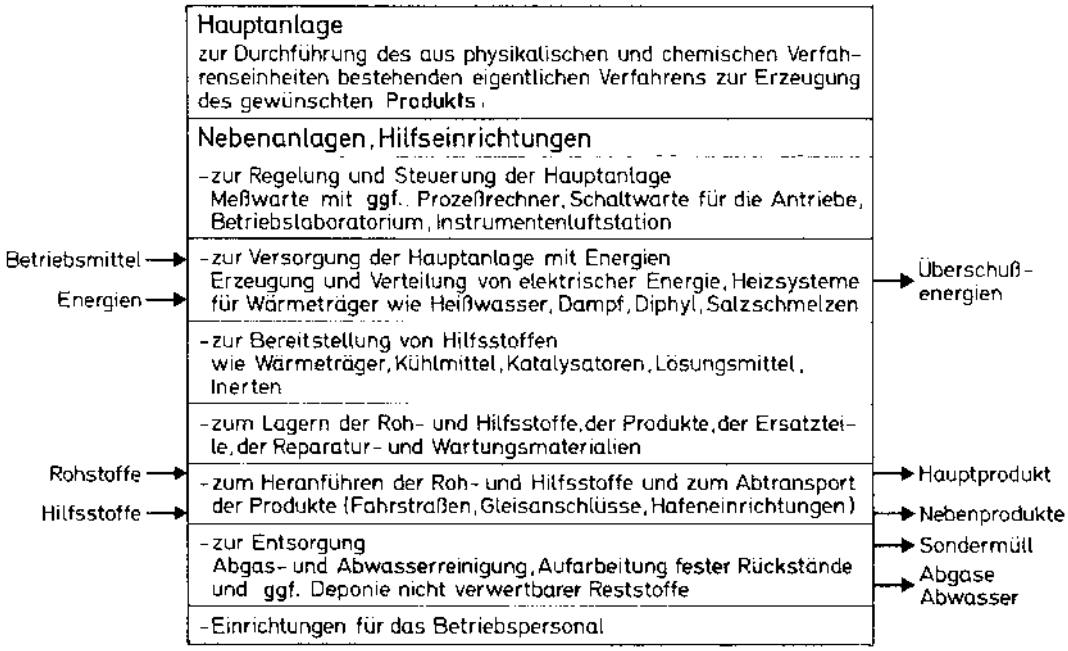


Abb. 1-1. Allgemeiner Aufbau einer verfahrenstechnischen Produktionsanlage.

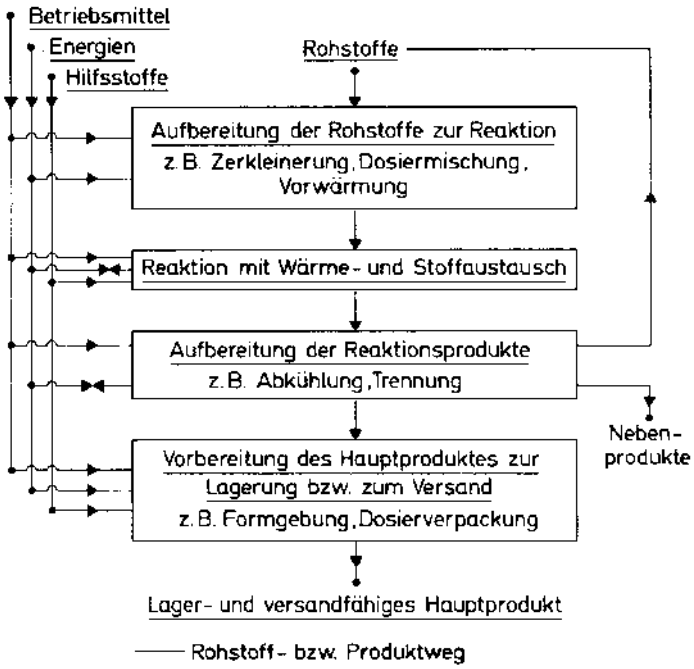


Abb. 1-2. Grundfließbild des Hauptteils einer verfahrenstechnischen Produktionsanlage („Hauptanlage“).

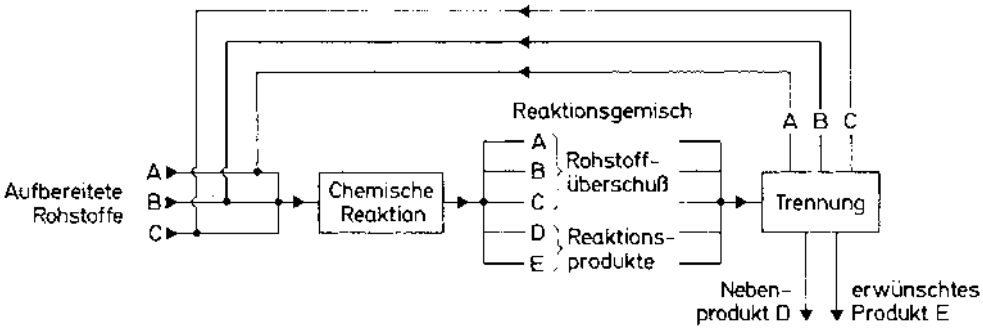


Abb. 1-3. Reaktionsstufe und Aufbereitungsstufen für eine unvollständig ablaufende Reaktion des Typs $A + B + C \rightleftarrows D + E$.

- *Zweiter Schritt:* zwischen diesen Phasen werden Stoffe und meist auch Wärme ausgetauscht. Dies geschieht eventuell unter Energiezu- oder -abfuhr.
- *Dritter Schritt:* die Phasen werden nach Abschluß der Austauschvorgänge getrennt. Mit dieser Phasentrennung ist dann auch eine (teilweise) Gemischtrennung verbunden.

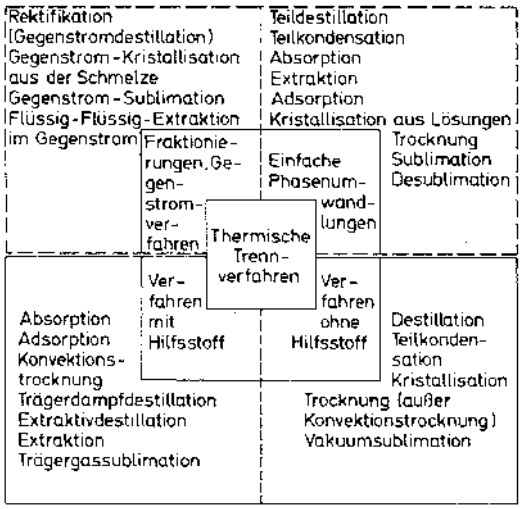


Abb. 1-4. Übersicht über die thermischen Trennverfahren.
Einteilungsprinzip:

Einfache Phasenumwandlungen ↔ Fraktionierungen

Zur Gemischtrennung Hilfsstoff als Zusatzstoff notwendig ↔ nicht notwendig

Dieser Ablauf ist allen thermischen Trennverfahren gemeinsam. Es liegt deshalb auf der Hand, daß gewisse, allen thermischen Trennverfahren gemeinsame Grundsätze, *Prinzipien*, formuliert werden können. Die wichtigsten hydrodynamischen und thermodynamischen Prinzipien sollen im folgenden behandelt werden.

Phasenführung im Gleichstrom (Gleichstrom-Prinzip)

Die am Stoff- und Wärmeaustausch beteiligten Phasen werden im Trennapparat im Gleichstrom geführt. Die Wirkung des Trennapparats kann dabei bestenfalls die einer einzigen theoretischen Stufe ausmachen.

Phasenführung im Gegenstrom (Gegenstrom-Prinzip)

Die stoff- und wärmeaustauschenden Phasen werden im Gegenstrom durch den Trennapparat geführt. Dabei kommt es darauf an, diese Phasen an Einbauten des Trennapparats zu zerteilen und intensiv zu vermischen, damit zwischen ihnen für den gewünschten Stoffaustausch eine möglichst große Austauschfläche (Phasengrenzfläche) zur Verfügung steht und möglichst große Stoffübergangskoeffizienten erzielt werden. Abb. 1-5 zeigt eine „Trennkolonne“ mit in Serie geschalteten Stufen, in de-

Tab. 1-1. Übersicht über die Trennverfahren.

Gruppe der Trennverfahren	Treibende Kraft des Trennvorgangs	Beschaffenheit des zu trennenden Gemischs	Trennverfahren
Mechanische Trennverfahren	Schwerkraft Zentrifugalkraft Druckkraft	heterogen	Sortieren (s–s) Schwertrübetrennen (s–l) Flotieren (s–l–g) Sedimentieren (s–l) Filtrieren (s–l) Abpressen (s–l) Zentrifugieren (s–l) Hydrozyklontrennen (s–l) Klassieren Sieben (s–s) Windsichten (s–g) Stromklassieren (s–l)
Membran-Trennverfahren	Druckkraft Elektrische Feldkraft Konzentrationsgefälle	heterogen homogen	Ultrafiltration (s–l) Umkehrosmose (Hyperfiltration) (s–l) Dialyse (s–l) Elektrodialyse (s–l) Elektrophorese (s–l) Permeation (l–l, g–g) Gasdiffusion (g–g)
Elektrische Trennverfahren	Elektrische Feldkraft	heterogen	Elektroosmose (s–l) Elektrisches Entstauben (s–g)
Magnetische Trennverfahren	Magnetische Feldkraft	homogen	Magnetsortieren (s–s)
Thermische Trennverfahren	Konzentrationsgefälle Temperaturgefälle	homogen	Destillation (l–l) Teilkondensation (g–g) Absorption (g–g), (H) Adsorption (g–g, s–l), (H) Chromatographie (g–g, l–l), Extraktion (s–s, l–l), (H) Sublimation (g–g) Kristallisation (s–l, l–l) Trocknung (s–l) Thermodiffusion (g–g, l–l)

Abkürzungen: s Feststoff, l Flüssigkeit, g Gas zur Kennzeichnung des Aggregatzustands der Komponenten des zu trennenden Gemischs, (H) thermisches Trennverfahren mit Hilfsstoff.

nen die Bezugskomponente i des Gemischs aus der schweren Phase in die leichte Phase wandern soll. Beide Phasen können dabei alle Komponenten des Gemischs enthalten.

Eine Betrachtung von Stufe n zeigt, daß die schwere Phase mit dem Stoffmengenanteil x_n in Berührung mit der leichten Phase mit dem Stoffmengenanteil y_{n-1} kommt. Sind x_n und y_{n-1} keine Phasengleichgewichtskonzentrationen, stehen die der Stufe n zuströmenden Phasen also nicht im Phasengleichgewicht, so können in dieser Stufe Stoff- und Wärmetransportvorgänge ablaufen. Die Bezugskomponente i reichert sich voraussetzungsgemäß

Tab. 1-2. Kennzeichnung der thermischen Trennverfahren durch die am Stoff- und Wärmeaustausch beteiligten Phasen.

	Phase 1	Phase 2	Alle Komponenten sind in beiden Phasen enthalten	Nicht alle Komponenten sind in beiden Phasen enthalten		
				Phase 1 rein	Phase 2 rein	Eine (mehrere) Komponente(n) ist (sind) in beiden Phasen enthalten
Berührung nicht mischbarer Phasen	g	l	Destillation Teilkondensation	Eindampfen von Lösungen	Gastrocknung	Absorption Desorption durch Stripping
	g	s	Gegenstromsublimation	–	–	Adsorption Trocknung
	g	g	–	–	–	–
	l	l	Flüssig-Flüssig-Extraktion	–	–	–
	l	s	Kristallisation aus der Schmelze	–	Kristallisation aus Lösungen	Fest-Flüssig-Extraktion (Auslaugen) Adsorption
	s	s	–	–	–	–
Berührung mischbarer Phasen	g	g	Thermodiffusion			
	l	l	Thermodiffusion			
	s	s	–			

Abkürzungen: g Gasphase, l Flüssigphase, s Festphase.

in der leichten Phase bis auf eine Endkonzentration y_n an, während die schwere Phase an i von x_n auf x_{n-1} verarmt.

Wirkt nun Stufe n als theoretische Stufe, so stehen die sie verlassenden Phasen im Phasengleichgewicht; ein weiterer Stoff- und Wärmeaustausch ist insgesamt zwischen ihnen nicht mehr möglich. y_n und x_{n-1} sind dann Phasengleichgewichtskonzentrationen.

Die schwere Phase mit x_{n-1} gelangt in Stufe $n-1$ und tritt dort mit der leichten Phase mit y_{n-2} in Austausch, wobei sich Entsprechendes wie in Stufe n abspielt.

Das besprochene Beispiel zeigt folgendes: Bei der Gegenstromführung der Phasen kön-

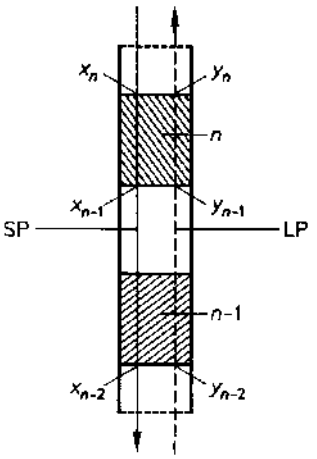


Abb. 1-5. Gegenstromführung zweier Phasen in einem Trennapparat.
$n-1, n$ hintereinander geschaltete Stufen,
LP aufströmende leichte Phase,
SP abströmende schwere Phase,
x Stoffmengenanteil der Bezugskomponente in der schweren Phase,
y Stoffmengenanteil der Bezugskomponente in der leichten Phase.

nen einzelne Stufen in ein- und demselben Trennapparat hintereinander (in Serie) geschaltet werden. Die leichte Phase, die eine Stufe verläßt, wird der nächstfolgenden, die die Stufe verlassende schwere Phase wird der vorgeordneten Stufe zugeführt.

Eine *theoretische Stufe* ist jener Teil eines Trennapparats, in dem ein Stoff- und Wärmeaustausch zwischen zunächst nicht im Gleichgewicht befindlichen Phasen so stattfindet, daß die ihn verlassenden Phasen im *Phasengleichgewicht* (s. Abschn. 1.4) stehen.

In einer praktischen Stufe ist meist eine Gleichgewichtseinstellung nicht zu erreichen. Ihre Trennwirksamkeit läßt sich mit jener der theoretischen Stufe durch einen *Stufenaustauschgrad* (Austauschverhältnis, Verstärkungsverhältnis, *Murphree efficiency) E* vergleichen (Abb. 1-5):

$$E = \frac{\text{Trennwirkung der praktischen Stufe}}{\text{Trennwirkung der theoretischen Stufe}}.$$

$$E = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n{}^* - y_{n-1}}. \qquad (1\text{-}1)$$

Es bedeuten:

$y_n{}^* - y_{n-1}$ theoretisch mögliche Anreicherung mit der Bezugskomponente in der leichten Phase ($y_n{}^*$ Phasengleichgewichtskonzentration zu x_{n-1}),

$y_n - y_{n-1}$ tatsächlich erfolgte Anreicherung mit der Bezugskomponente in der leichten Phase.

Dabei muß oftmals ein lokales Austauschverhältnis von einem Gesamtaustauschverhältnis unterschieden werden, je nachdem ob y nur punktweise oder über den Gesamtquerschnitt der Trennkolonne gilt.

Phasenführung im Kreuzstrom (Kreuz- oder Querstrom-Prinzip)

Die stoff- und wärmeaustauschenden Phasen werden im Kreuz- oder Querstrom durch den Trennapparat geführt, d. h. ihre Phasenströme schließen einen Winkel von 90° ein.

Je nach Gleichgewichtslage und dem Verhältnis der Phasenströme lassen sich in einzelnen Trennstufen im allgemeinen nur bescheidene Trennwirkungen erzielen. Soll eine Gemischzerlegung zu den fast reinen Komponenten führen, so müssen daher mehrere Trennstufen in Serie geschaltet werden. Dies geschieht am wirkungsvollsten mit Phasengegenstrom. Phasenkreuzstrom und Parallelzuführung einer Phase zu den einzelnen Trennstufen sind manchmal auch angezeigt, der Phasengleichstrom spielt dagegen kaum eine Rolle.

Prinzip des Zeitbedarfs

Der Zeitbedarf für eine Gemischtrennung ist für den diskontinuierlichen Betrieb durch die effektive Verweilzeit, für den kontinuierlichen Betrieb durch die *mittlere Verweilzeit* t_m des Gemischs im Trennapparat festlegbar:

$$t_m = \frac{V}{\dot{V}}. \qquad (1\text{-}2)$$

Hierin bedeuten:

V vom Gemisch erfülltes Volumen des Trennapparats (bestimmt über Apparatevolumen und Füllungsgrad),

$\dot{V}$ Effektivvolumenstrom des Gemischs.

Man unterscheidet je nach Zeitbedarf Kurz-, Mittel- und Langzeittrennverfahren:

Kurzzeittrennverfahren ($t_m < 30$ s).
Beispiele: Zerstäubungstrocknung, Gasadsorption, Fällungskristallisation.

Mittelzeitverfahren ($30\ \text{s} < t_m < 2\ \text{h}$).
Beispiele: Absorption, Rektifikation, Walzentrocknung, Stromtrocknung, Sublimation, Ex-

traktion, Kristallisation, Flüssigkeitsadsorption.

Langzeitverfahren (1 h < t_m < 1 d).
Beispiele: Trommeltrocknung, Vakuumtaumeltrocknung, Gefriertrocknung, klassierende Kristallisation.

Prinzip der Energiezufuhr

Bei der thermischen Trennung von Gemischen ist dem Trennapparat Energie zuzuführen, und zwar in Form von

- *Wärme,* im allgemeinen zum Erhöhen der fühlbaren Wärme der strömenden Massen sowie zum Aufbringen der eventuell erforderlichen latenten Wärmen;
- *Strömungsenergie* zum Überwinden der Druckverluste in den Trennapparaten und den verbindenden Rohrsystemen mit entsprechenden Rohrteilen;
- *Antriebsarbeit* für zum Beispiel Dispergier-, Pulsier-, Rühr- und Umpumpeinrichtungen;
- *Arbeit* zum Betreiben von peripheren Arbeitsmaschinen wie Verdichtern und Vakuumpumpen.

1.2 Betriebsformen thermischer Trennverfahren

Apparate zur thermischen Trennung von Gemischen können *diskontinuierlich* (absatzweise, im Chargenbetrieb, im Satzbetrieb) und *kontinuierlich* (stetig, stationär) betrieben werden.

Im folgenden sollen die beiden Betriebsformen kurz erläutert und ihre Vor- und Nachteile in Tab. 1-3 zusammengestellt werden.

Kontinuierlicher Betrieb:
Beim kontinuierlichen Betrieb wird das zu trennende Gemisch stetig in die Trennvorrichtung eingebracht, um dort stetig in zwei oder mehr Fraktionen zerlegt zu werden, die stetig die Trennvorrichtung verlassen.

Im kontinuierlichen Betrieb kann ein ideales Zweistoffgemisch in einer Trennkolonne mit Phasengegenstrom in die beiden nahezu reinen Komponenten zerlegt werden. Zur Trennung eines entsprechenden Gemischs mit k Komponenten werden $k - 1$ in Serie geschaltete Kolonnen benötigt.

Tab. 1-3. Vergleich der Betriebsformen kontinuierlich und diskontinuierlich bei der Lösung des gleichen Trennproblems.

Vergleichskriterien	Betriebsform	
	kontinuierlich	diskontinuierlich
Mathematische Beschreibung des Trennvorgangs, Modellierung	einfacher	
Investitionskosten der Trennanlage	geringer	
Betriebskosten der Trennanlage	geringer	
Bedienbarkeit der Trennanlage	einfacher	
Automatisierung des Trennprozesses	mit geringerem Aufwand möglich	
Beanspruchung der Anlagenteile	geringer	
Umweltbelastung, Unfallgefahr	geringer	
Betriebssicherheit, Flexibilität bei Ausfall von Teilen der Trennanlage, Sicherheitspuffer		höher
Flexibilität bei Umstellung auf andere zu zerlegende Gemische		besser

Diskontinuierlicher Betrieb:
Beim diskontinuierlichen Betrieb wird das zu trennende Gemisch in der Trennvorrichtung vorgelegt und über eine bestimmte „Chargenzeit“ definierten Trennbedingungen unterworfen, wobei im allgemeinen zwei Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Eine Fraktion wird meist stetig der Trennvorrichtung entnommen, während die andere als Rest in ihr verbleibt und erst nach Ablauf der Chargenzeit aus ihr entfernt wird.

Der diskontinuierliche Betrieb gestattet – einstufig ausgeführt – eine nur unvollständige Gemischzerlegung. Die vorgenannten Fraktionen werden deshalb meist in Folgestufen separat weiterbehandelt (Fall der mehrstufigen diskontinuierlichen Trennung).

Umschalt-Wechselbetrieb:
Folgt in einem Trennapparat auf einen Beladevorgang (Gemischzerlegung) ein Entladevorgang (Regenerieren des Trennhilfsstoffs), so müssen mindestens zwei Trennapparate im *Umschalt-Wechsel* betrieben werden, wenn eine stetige Gemischzerlegung gewährleistet werden soll.

Bei der Adsorption aus der Gasphase (s. Kap. 4) nimmt z. B. festes Adsorbens in einem Behälteradsorber aus einem Gasgemisch Adsorptiv bis zur Beladegrenze auf. Ist diese erreicht, so muß der Adsorber aus dem Beladezyklus herausgenommen und ein zweiter Adsorber zugeschaltet werden. Das Adsorbens im beladenen Adsorber wird durch Dämpfen, Trocknen und Rückkühlen regeneriert und kann nach Abschluß dieses Regenerierzyklus erneut in den Beladezyklus eintreten.

1.3 Stoffbilanz, Energiebilanz, Exergiebilanz

Die verfahrenstechnische Auslegung von Trennanlagen beginnt im allgemeinen mit einer *Bilanzierung* der einzelnen Apparate und Teilanlagen bezüglich Stoffströmen und Energien, gekoppelt mit der schematischen Darstellung des Verfahrensablaufs in Form von Fließbildern.

1.3.1 Stoff-, Energie- und Wärmebilanz

Die Bilanzierung verfahrenstechnischer Systeme erfolgt nach dem in Abb. 1-6 vereinfacht dargestellten Ablaufschema.

Von den dort genannten *Bilanzgrößen* interessieren im Anlagenbau besonders Masse, Energie – meist in der speziellen Form von Wärme –, Enthalpie und Exergie zur Planung und Bewertung von Systemen und zu deren Analyse und Synthese.

Die Erhaltungssätze für Gesamtmasse, Gesamtenergie und Gesamtimpuls liefern dabei die Basis zur Erstellung der jeweiligen Bilanzgleichungen [1.1 bis 1.5, 1.145]. Sie lauten allgemein für ein offenes System:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Summe der}\\ \text{in das System}\\ \text{eintretenden}\\ \text{Mengen}\\ \text{(Transport)}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{Summe der im}\\ \text{System durch}\\ \text{Umwandlung}\\ \text{gebildeten Mengen}\\ \text{(Umwandlung)}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Summe der}\\ \text{aus dem System}\\ \text{austretenden}\\ \text{Mengen}\\ \text{(Transport)}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{Zunahme der}\\ \text{im System}\\ \text{gespeicherten}\\ \text{Mengen}\\ \text{(Akkumulation)}\end{array}\right\}$$

Je nach Aufgabenstellung und Zweck sind *integrale* und *differentielle Bilanzgleichungen* zu erstellen:

- differentielle, wenn es darum geht, Vorgänge in einem differentiellen Volumen- oder Phasengrenzflächenelement zu untersuchen,
- und integrale zur Ermittlung der in das System ein- und austretenden Ströme.

Differentielle Bilanzgleichungen führen nach Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems mit Randbedingungen zu Geschwindigkeits-, Konzentrations- bzw. Tempe-

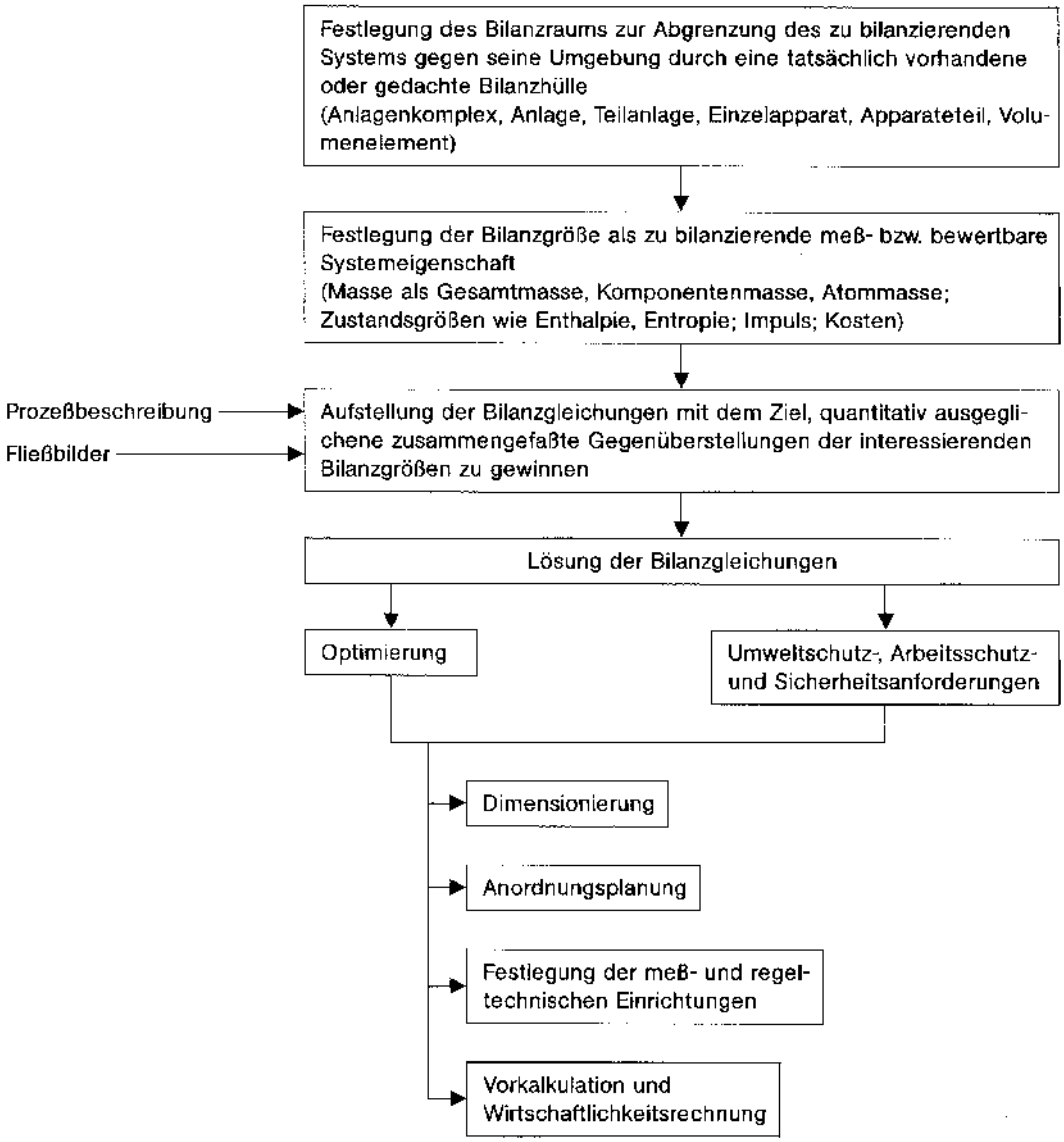


Abb. 1-6. Bilanzierung verfahrenstechnischer Systeme (vereinfachter schematischer Ablauf) [1.1].

raturprofilen im System oder dessen Grenzflächen; integrale Bilanzgleichungen liefern die Basis für eine stoffliche und energetische System-Gesamtbewertung.

Die Ergebnisse integraler Bilanzierungen werden häufig tabellarisch oder in Flußdiagrammen verdeutlicht (Produkt- und Energieschema, Mengen- und Wärmestrombild usw.).

Stoffbilanz

An *Stoffbilanzen* (Massen-, Mengen-, Materialbilanzen) sind die *allgemeine* oder *Bruttostoffbilanz* für die Gesamtmassen oder Gesamtmengen und die *Bilanzen* für einzelne *Gemischkomponenten* zu unterscheiden (Abb. 1-7). Mit den Bezeichnungen der Abb.

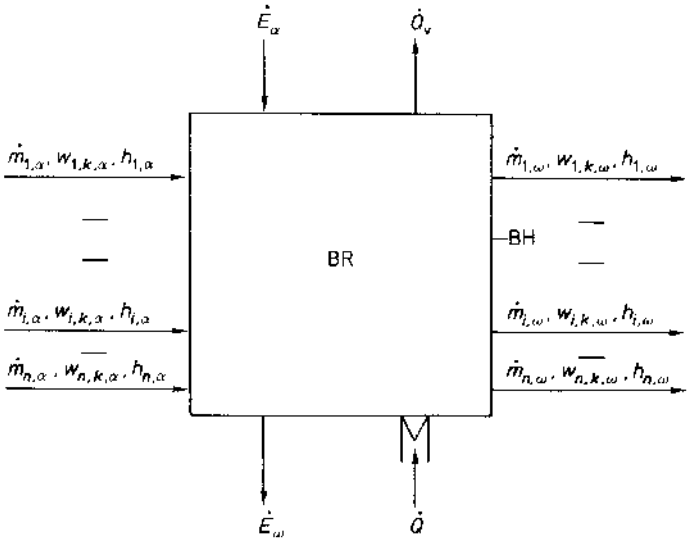


Abb. 1-7. Bilanzierungsschema zur Ableitung der Bilanzgleichungen.
BH Bilanzhülle, BR Bilanzraum.

1-7 für das dort gekennzeichnete offene System folgt aus der allgemeinen Bilanzgleichung die integrale Gesamtmassenbilanz

$$\sum_i \dot{m}_{i,\,\alpha} + \dot{m}_{\mathrm{Q}} = \sum_i \dot{m}_{i,\,\omega} + \dot{m}_{\mathrm{S}} \cdot \qquad (1\text{-}3)$$

Betrachtet man den stationären Betrieb (kontinuierliche Stoffzu- und -abfuhr ohne Berücksichtigung von An- und Abfahrvorgängen), so entfallen die Akkumulationsglieder $\dot{m}_{\mathrm{Q}}$ und $\dot{m}_{\mathrm{S}}$.

Für die Einzelstoffbilanz der Komponente k gilt

$$\sum_i \dot{m}_{i,\alpha} \cdot w_{i,\,k,\,\alpha} + \dot{m}_{\mathrm{Q},\,k} =$$

$$= \sum_i \dot{m}_{i,\,\omega} \cdot w_{i,\,k,\,\omega} + \dot{m}_{\mathrm{S},\,k} \cdot \qquad (1\text{-}4)$$

In den Gl. 1-3 und 1-4 und in Abb. 1-7 bedeuten:

$\dot{m}_{i,\,\alpha}, \dot{m}_{i,\,\omega}$ zu- bzw. abströmender Massenstrom i,

$w_{i,\,k,\,\alpha}, w_{i,\,k,\,\omega}$ Massenanteil der Komponente k im Zu- bzw. Abstrom i,

$\dot{m}_{\mathrm{Q}}, \dot{m}_{\mathrm{S}}, \dot{m}_{\mathrm{Q},\,k}, \dot{m}_{\mathrm{S},\,k}$ Intensität der im Bilanzraum vorhandenen Quellen bzw. Senken insgesamt und bezüglich Komponente k.

$\dot{m}_{\mathrm{Q},\,k}$ und $\dot{m}_{\mathrm{S},\,k}$ berücksichtigen z. B. die Teilnahme von k an chemischen Reaktionen. Wird k beispielsweise als Edukt in j Einzelreaktionen, die simultan im Bilanzraum ablaufen, verbraucht, so ist im Falle stationären Betriebs

$$\dot{m}_{\mathrm{Q},\,k} - \dot{m}_{\mathrm{S},\,k} = V \cdot M_k \cdot \sum_j \mathrm{r}_j \cdot \nu_{j,\,k} \qquad (1\text{-}5)$$

mit

$$r_j = \frac{\mathrm{d}n_k}{\nu_{j,\,k} \cdot V \cdot \mathrm{d}t} \qquad (1\text{-}6)$$

als der Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j, mit V als dem von der Reaktionsmasse erfüllten Teil des Bilanzraumes und $\nu_{j,\,k}$ als der stöchiometrischen Verhältniszahl von k in Reaktion j.

Für den Ansatz der Stoffbilanzgleichungen ist es häufig zweckmäßig, statt Massen und

Tab. 1-4. Umrechnungsbeziehungen zwischen Konzentrationsmaßen einer Gemischkomponente.

	Massenanteil w_i	Stoffmengenanteil x_i	Partialdichte ϱ_i	Massenbeladung[1] $X_{m,i}$
Massenanteil $w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$	w_i	$\frac{x_i \cdot M_i}{M} = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_i x_i \cdot M_i}$	$\frac{\varrho_i}{\varrho}$	$\frac{X_{m,i}}{1 + X_{m,i}}$
Stoffmengenanteil $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$	$\frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = w_i \cdot \frac{M}{M_i}$	x_i	$\frac{\frac{\varrho_i}{M_i}}{\sum_i \frac{\varrho_i}{M_i}} = \frac{\frac{\varrho_i}{M_i}}{\frac{\varrho}{M}}$	$\frac{X_{m,i} M}{M_i \cdot (1 + X_{m,i})}$
Partialdichte ϱ_i[2] $= \frac{m_i}{V}$	$w_i \cdot \varrho$	$\frac{x_i \cdot M_i}{\frac{M}{\varrho}}$	ϱ_i	$\frac{X_{m,i} \cdot \varrho}{1 + X_{m,i}}$
Massenbeladung $X_{m,i}$[3] $= \frac{m_i}{m_1}$	$\frac{w_i}{1 - w_i}$	$\frac{x_i \cdot M_i}{M - x_i \cdot M_i}$	$\frac{\varrho_i}{\varrho_l} = \frac{\varrho_i}{\varrho - \varrho_i}$	$X_{m,i}$

[1] Bezugsmasse sei die Masse des Restgemischs außer i, zusammengefaßt als Trägermasse m_1

[2] Dichte $\varrho = \frac{\sum_i m_i}{V}$, $\varrho = \sum_i \varrho_i$

[3] Stoffmengenbeladung $X_i = \frac{n_i}{n_1}$

Verwendete Größen:

m_i Masse der Gemischkomponente i,

n_i Molzahl der Gemischkomponente i,

$M = \sum_i x_i \cdot M_i$ mittlere molare Masse des Gemischs,

V Gesamtvolumen des Gemischs,

m_1 Masse der Bezugskomponente 1,

$\sum_i m_i$ Gesamtmasse des Gemischs,

$\sum_i n_i$ Gesamtmolzahl des Gemischs.

Massenanteilen andere Stoffstrom- und Konzentrationseinheiten zu verwenden. Tab. 1-4 liefert dann die notwendigen Umrechnungsbeziehungen.

Zur umfassenden Massenbilanzierung eines Bilanzraums mit stationär rein physikalisch ablaufenden Stoffumwandlungen ist ein Gleichungssystem bestehend aus Gleichung 1-3 und k–1 Gleichungen 1-4 aufzustellen, wenn k Komponenten im Bilanzraum zusammenwirken. Die k-te Gl. 1-4 liefert wegen der für die einzelnen Phasen geltenden stöchiometrischen Bedingung

$$\sum_k w_k = 1 \tag{1-7}$$

keinen linear unabhängigen Beitrag mehr.

Zur Formulierung von Stoffbilanzgleichungen für differentielle Volumenelemente als Bilanzräume und zur Lösung der erhaltenen Differentialgleichungssysteme sei auf die spezielle Literatur verwiesen (siehe z. B. [1.1] und [1.3]).

Energie- und Wärmebilanz

Auf der Basis des Energieerhaltungssatzes läßt sich analog zur Stoffbilanzierung eine Energiebilanzierung für beliebig begrenzte

Bilanzräume durchführen. Mit den Bezeichnungen von Abb. 1-7 ergibt sich beispielsweise für das dort gekennzeichnete stofflich und energetisch offene System folgende *Energiebilanzgleichung*

$$\dot{E}_\alpha + \sum_i \dot{E}_{i,\,\alpha} + \dot{E}_\mathrm{Q} = \dot{E}_\omega + \sum_i \dot{E}_{i,\,\omega} + \dot{E}_\mathrm{S}. \quad (1\text{-}8)$$

In $\dot{E}$ sind dabei alle Energieformen wie potentielle und kinetische Energie, Bindungsenergie, Wärme usw. zu berücksichtigen.

In Gl. 1-8 bedeuten

$\dot{E}_\alpha, \dot{E}_\omega$ über die Systembegrenzung zu- bzw. abgeführter Energiestrom,
$\dot{E}_{i,\,\alpha}, \dot{E}_{i,\,\omega}$ mit dem Stoffstrom $\dot{m}_i$ zu- bzw. abgeführter Energiestrom,
$\dot{E}_\mathrm{Q}, \dot{E}_\mathrm{S}$ Intensität der im Bilanzraum vorhandenen Energiequellen bzw. -senken.

Im Anlagenbau genügt häufig eine Bilanzierung der Energieform Wärme. Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich dann für den Bilanzraum in Abb. 1-7 die *Enthalpie-* bzw. *Wärmebilanzgleichung*

$$\sum_i \dot{m}_{i,\,\alpha} \cdot h_{i,\,\alpha} + \dot{Q} + \dot{Q}_\mathrm{Q} = \\ = \sum_i \dot{m}_{i,\,\omega} \cdot h_{i,\,\omega} + \dot{Q}_\mathrm{v} + \dot{Q}_\mathrm{S}. \quad (1\text{-}9)$$

In Gl. 1-9 bedeuten:

$h_{i,\,\alpha}, h_{i,\,\omega}$ spezifische Enthalpie von Stoffstrom $\dot{m}_i$ im Zu- bzw. Ablauf,
$\dot{Q}$ zugeführter Fremdwärmestrom,
$\dot{Q}_\mathrm{v}$ Verlustwärmestrom,
$\dot{Q}_\mathrm{Q}, \dot{Q}_\mathrm{S}$ Intensität der im Bilanzraum vorhandenen Wärmequellen bzw. -senken.

$\dot{Q}_\mathrm{Q}$ und $\dot{Q}_\mathrm{S}$ berücksichtigen im stationären Beharrungszustand Exo- bzw. Endothermie bei Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen. Laufen beispielsweise im stationär betriebenen Bilanzraum die oben beschriebenen k-verbrauchenden chemischen Reaktionen ab, so gilt

$$\dot{Q}_\mathrm{Q} - \dot{Q}_\mathrm{S} = -V \cdot M_k \cdot \sum_j r_j \cdot \nu_{\mathrm{j,\,k}} \cdot \Delta\overline{h}_{\mathrm{R},\,j} = \\ = -U_k \cdot \Delta\overline{h}_\mathrm{R} \cdot \sum_i \dot{m}_{i,\,\alpha} \cdot w_{i,\,k,\,\alpha} \quad (1\text{-}10)$$

mit $\Delta\overline{h}_{\mathrm{R},\,j}$ als der auf k bezogenen Reaktionsenthalpie der Reaktion j, $\Delta\overline{h}_\mathrm{R}$ als der auf k bezogenen Gesamtreaktionsenthalpie, U_k als dem auf k bezogenen Gesamtumsatz und M_k als der molaren Masse von k ($\Delta\overline{h}_\mathrm{R} > 0$ für endotherme und $\Delta\overline{h}_\mathrm{R} < 0$ für exotherme Reaktionen).

1.3.2 Exergiebilanz

Die Verteuerung der Primärenergien führt immer mehr dazu, daß bei der Kostenrechnung für Anlagen die Energiekosten gegenüber den Investitionskosten dominieren. Das Kostenoptimum eines Prozesses verschiebt sich in Richtung Minimum des Energieeinsatzes. Es ist daher erforderlich, die Energieausnutzung besonders bei Prozessen mit hohen ein- und umgesetzten Energieströmen zu untersuchen und durch entsprechende Maßnahmen zu optimieren.

Bei der Zusammenschaltung von wärmeverbrauchenden und wärmeliefernden Anlagenstufen kann häufig eine Einsparung von Kühl- bzw. Wärmeleistung durch die Anwendung der „Pinch-Technology“ [1.114] erreicht werden.

Zur Beurteilung der Energieausnutzung dienen *energetische* und besonders *exergetische Prozeßanalysen*. Exergie/Anergie-Flußbilder lokalisieren innere und äußere Irreversibilitäten und zeigen somit Entstehungsort und Ausmaß von Verlusten. Sie ermöglichen so eine thermodynamische Optimierung durch gezielte energetische Prozeßverbesserung.

Die *Exergiebilanzgleichung* für das stationäre offene System gemäß Abb. 1-7 lautet für den isobaren Betrieb

$$\dot{G}_{\mathrm{E},\,\alpha} + \sum_i \dot{G}_{i,\,\alpha} + \int \frac{T - T_\mathrm{u}}{T}\, \mathrm{d}\dot{Q}_\mathrm{zu} = \\ = \dot{G}_{\mathrm{E},\,\omega} + \int \frac{T - T_\mathrm{u}}{T}\, \mathrm{d}\dot{Q}_\mathrm{v} + \sum_i \dot{G}_{i,\,\omega} + \Delta\dot{G}_\mathrm{v}. \quad (1\text{-}11)$$

Es bedeuten:

$\dot{G}_{E,\alpha}$, $\dot{G}_{E,\omega}$ Exergien der zu- bzw. abströmenden Energieströme $\dot{E}_\alpha$ bzw. $\dot{E}_\omega$,

$\dot{G}_{i,\alpha}$, $\dot{G}_{i,\omega}$ Exergien der Stoffströme $\dot{m}_{i,\alpha}$ bzw. $\dot{m}_{i,\omega}$,

$\dot{Q}_{zu}$ Zufließender Wärmestrom,

$$\dot{G}_i = \dot{m}_i \cdot [(h_i - h_u) - T_u \cdot (s_i - s_u)] \qquad (1\text{-}12)$$

s Entropie,

T_u, h_u, s_u Temperatur, Enthalpie bzw. Entropie, bezogen auf den Umgebungszustand oder einen speziellen Systembezugszustand,

$\Delta\dot{G}_v$ Exergieverlust durch Irreversibilitäten,

$$\Delta\dot{G}_v = T_u \cdot \Delta\dot{S}_v\,. \qquad (1\text{-}13)$$

Weiteres über energetische und exergetische Analyse kann der Literatur entnommen werden [1.6 bis 1.9]. Literatur [1.10] gibt als Beispiel die exergetische Analyse einer Rektifizieranlage wieder.

1.3.3 Durchrechnung der Bilanzierungsgleichungen

Die Durchrechnung der Stoff-, Energie- und Exergiebilanzen für eine ganze Trennanlage erfolgt meist sequentiell von Apparat zu Apparat oder auch simultan durch iterative Lösung eines entsprechenden Gleichungssystems für den ganzen Trennprozeß. Hierzu ist es zunächst notwendig, aus dem Verfahrensfließbild der Anlage ein rechentechnisches Fließbild mit codierten Schnitt- und Verzweigungsstellen zu entwickeln, die Prozeßstruktur also grafisch darzustellen und mathematisch zu formulieren und nach Festlegung von Zahl und Größe der unabhängigen Systemvariablen die Bilanzgleichungen sequentiell zu lösen.

Zur Berechnung der Bilanzdaten mit Rechenanlagen [1.1, 1.11 bis 1.16] ist ein flexibles Programmsystem erforderlich. Ein als Organisationsprogramm dienendes Hauptprogramm steuert anhand vorgegebener Numerierungen den Rechenablauf und die Zuordnung von Verfahrensstufen, Stoffströmen und Rechenparametern. Es organisiert die Zwischenspeicherung der errechneten Massendurchsätze und Zustandsgrößen und deren Weitergabe als Eingangsgrößen für die Folgestufen. Mit angegliederten Unterprogrammen werden die Ausgangswerte für jede Stufe aufgrund von stufenspezifischen theoretischen oder empirischen Modellvorstellungen berechnet. Der Einbezug der Graphentheorie in die Bilanzierung erlaubt inzwischen auch wirtschaftliche Optimierungen durch z. B. Minimierung des Energieflusses [1.17] oder Optimierungen im Hinblick auf größtmögliche Betriebssicherheit [1.18].

Häufig ist es zweckmäßig, die Ergebnisse von Bilanzierungen für Einzelapparate, Verfahrenseinheiten, Gesamtanlagen und gegebenenfalls auch für einen Anlagenverbund übersichtlich und schnell überschaubar grafisch in *Strombildern* (Flußbilder, SANKEY-Diagramme) darzustellen.

1.4 Phasengleichgewichte

1.4.1 Allgemeine Begriffe

Bei der thermischen Trennung von Gemischen werden meist Wärme und Stoff(e) zwischen miteinander in Berührung gehaltenen Phasen als Bestandteile meist offener Systeme ausgetauscht. Dieser Wärme- und der resultierende Stoffaustausch sind dann beendet, wenn Gleichgewicht zwischen den Phasen erreicht ist, wenn sich das *Phasengleichgewicht* eingestellt hat.

Im folgenden werden für die Behandlung der einzelnen Phasengleichgewichte wichtige Begriffe und Gleichungen kurz zusammengestellt [1.20]:

Thermodynamisches System: Beliebige Menge Materie, die durch tatsächlich vorhandene oder auch nur gedachte Wände gegen ihre Umgebung abgegrenzt ist und deren Eigenschaften durch die Angabe thermodynamischer makroskopischer Zustandsvariablen eindeutig und vollständig beschrieben werden können.

Offenes System: Thermodynamisches System, das sowohl Materie als auch Energie mit der Umgebung austauschen kann.

Geschlossenes (materiell geschlossenes) System: Thermodynamisches System, das Energie, nicht aber Materie, mit der Umgebung austauschen kann.

Adiabatisch (thermisch) isoliertes System: Thermodynamisches System, das weder Stoff noch Wärme, dagegen wohl aber Energie in anderer Form (zum Beispiel Arbeit) mit der Umgebung auszutauschen vermag.

Abgeschlossenes (isoliertes) System: Thermodynamisches System, das weder Stoff noch Energie mit der Umgebung austauschen kann.

Homogenes System: Einphasiges System mit für jedes Volumenelement gleichen makroskopischen Eigenschaften.

Heterogenes System: Zwei- oder mehrphasiges System mit sprunghafter Änderung wenigstens einer der makroskopischen Eigenschaften an der (den) Phasengrenzfläche(n).

Phase: Physikalisch gleichartiger homogener Teil eines Systems, begrenzt durch eine Phasengrenzfläche. Gleiche makroskopische Eigenschaften für jedes Volumenelement der Phase. Die intensiven, d. h. von der Masse unabhängigen Variablen wie Temperatur, Druck, Zusammensetzung usw. ändern sich zu einem gewissen Zeitpunkt nur kontinuierlich (nicht sprunghaft!).

Disperse Phase (zerteilte Phase): Phase bestehend aus einzelnen, räumlich voneinander getrennten, physikalisch gleichartigen Teilchen. Zerteilt in einer anderen meist zusammenhängenden Phase.

Kontinuierliche Phase: Zusammenhängende, nichtdisperse Phase.

Freie Enthalpie (thermodynamisches Potential, Gibbssche freie Enthalpie) G: Sie ist definiert über die Enthalpie H, die Entropie S und die innere Energie U zu

$$G = H - T \cdot S$$

bzw.

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \tag{1-14}$$

und stellt damit den Teilbetrag der Enthalpie dar, der bei reversibler Zustandsänderung frei, das heißt in jede andere Energieform umsetzbar ist.

Für die Änderung der Zustandsfunktion freie Enthalpie $\mathrm{d}G$ gilt für das materiell geschlossene System (oder für die reine Phase)

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \cdot \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \cdot \mathrm{d}p \tag{1-15}$$

und nach der Definitionsgleichung

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p \cdot \mathrm{d}V + V \cdot \mathrm{d}p - T \cdot \mathrm{d}S - S \cdot \mathrm{d}T. \tag{1-16}$$

Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt für die reversible Zustandsänderung:

$$\mathrm{d}U + p \cdot \mathrm{d}V = T \cdot \mathrm{d}S \tag{1-17}$$

und hiermit

$$\mathrm{d}G = V \cdot \mathrm{d}p - S \cdot \mathrm{d}T. \tag{1-18}$$

Bei konstanter Masse ist die freie Enthalpie also nur eine Funktion von Druck und Temperatur.

Ein Koeffizientenvergleich für die Gl. 1-15 und 1-18 liefert:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ und } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_r = V. \tag{1-19}$$

Im Falle des offenen Systems hängt die freie Enthalpie nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch noch von den Stoffmengen m der einzelnen Komponenten ab

$$G = G\,(T, p, n_1, n_2, \ldots). \tag{1-20}$$

Eine Änderung der freien Enthalpie ist dann gegeben mit

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\,T,\,n_2\ldots} \cdot$$

$$\cdot\, dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1,\,n_3\ldots} \cdot dn_2 + \ldots$$

also

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,\,T} n_{j \neq i} \cdot dn_i\,. \tag{1-21}$$

Für eine isotherme und isobare Zustandsänderung folgt hieraus

$$(dG)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T} n_{j \neq i} \cdot dn_i \tag{1-22}$$

oder abgekürzt über das chemische Potential μ der einzelnen Komponenten geschrieben

$$(dG)_{p,\,T} = \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 + \ldots\,. \tag{1-23}$$

Man kann diese Gleichung unter bestimmten Voraussetzungen integrieren und erhält dann für die freie Enthalpie des Systems

$$G = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 + \ldots \tag{1-24}$$

bei gegebenem Druck und festgelegter Temperatur eine eindeutige Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den chemischen Potentialen der Komponenten der das System bildenden Mischphase. Aus Gl. 1-24 folgt bei Änderung der chemischen Potentiale

$$(dG)_{p,\,T} = n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \ldots \tag{1-25}$$

und mit der Gleichgewichtsforderung $dG = 0$

$$n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \ldots = 0 \tag{1-26}$$

bzw.

$$x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 + \ldots = 0 \tag{1-27}$$

die *Gibbs-Duhemsche Gleichung* in zwei verschiedenen Formulierungen, die für die Konsistenzprüfung von vorausberechneten oder experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten von grundlegender Bedeutung ist.

Chemisches Potential (partielle molare freie Enthalpie): Es ist definiert für eine Komponente i einer Mischung durch

$$\left(\frac{\partial \overline{g}}{\partial n_i}\right)_{p,\,T} n_{j \neq i} = \overline{\mu}_i \tag{1-28}$$

und stellt damit begrifflich die Änderung der freien Enthalpie des Systems Mischung dar, wenn zu einer unendlich großen Menge der Mischung 1 mol der Mischungskomponente i zugefügt wird.

Das chemische Potential für eine Komponente i in einer Mischphase kann über folgende Summe ausgedrückt werden

$$\overline{\mu}_i = \overline{\mu}_{0i} + \Delta\overline{\mu}_i \tag{1-29}$$

mit $\overline{\mu}_{0i}$ als dem chemischen Standardpotential, dem chemischen Potential der Komponente i im Standardzustand. Bei Gasen ist der Standardzustand irgendeiner Komponente im Gasgemisch die reine gasförmige Komponente bei der Systemtemperatur und dem Gesamtdruck im System Gasgemisch. Der Standardzustand einer Komponente eines Flüssigkeitsgemischs ist die reine flüssige Komponente bei Gemischtemperatur und Gemischdruck. (Diese Festlegungen für den Standardzustand von Fluidkomponenten haben sich als zweckmäßig herausgestellt gegenüber anderen möglichen Definitionen.) $\Delta\overline{\mu}_i$ ergibt sich dann als *partielle molare freie Mischungsenthalpie* zu

$$\Delta\overline{\mu}_i = \overline{R} \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \tag{1-30}$$

mit $\gamma_i \cdot x_i$ als der *Aktivität* und γ_i als dem *Aktivitätskoeffizienten* der Komponente i im Gemisch. Der Aktivitätskoeffizient ist dabei definiert durch

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_i = 1\,. \tag{1-31}$$

Gleichgewicht: Ein System befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn sich in ihm unter gegebenen äußeren Bedingungen keine makroskopischen Veränderungen mehr vollziehen, also in dem System kein freiwilliger Stoff- oder Energietransport zwischen den Phasen mehr abläuft. Anders ausgedrückt, es verlaufen Stoff- und Energietransport durch die

Phasengrenzfläche(n) des heterogenen Systems reversibel.

Das Gleichgewicht zwischen Phasen, das *Phasengleichgewicht*, ist empfindlich gegenüber Änderungen der äußeren Bedingungen. Die Zusammensetzungen der Phasen sind bei eingestelltem Phasengleichgewicht unabhängig von der Zeit und von den Mengen der Phasen und auch unabhängig von der Richtung der Gleichgewichtseinstellung.

Gleichgewichtsbedingungen: Gleichgewicht zwischen den Phasen eines heterogenen Systems liegt dann vor, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Es dürfen weder zeitlich noch örtlich Druckdifferenzen im System auftreten *(mechanisches Gleichgewicht)*, das heißt

$$\mathrm{d}p = 0 \text{ bzw. } p_{\mathrm{I}} = p_{\mathrm{II}} = \ldots \; . \tag{1-32}$$

Es dürfen weder zeitlich noch örtlich Temperaturunterschiede auftreten *(thermisches Gleichgewicht)*, das heißt

$$\mathrm{d}T = 0 \text{ bzw. } T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{II}} = \ldots \; . \tag{1-33}$$

Diese beiden Gleichgewichtsbedingungen sind für das *abgeschlossene System* in der Forderung enthalten, die als „Stabilitätsmaß“ solcher Systeme dienende *Systementropie* bei eingestelltem Gleichgewicht muß einen Maximalwert aufweisen

$$\mathrm{d}S = 0 \; . \tag{1-34}$$

Die Gleichgewichtsbedingung für *materiell geschlossene Systeme* läßt sich aus der Forderung ableiten, daß jede infinitesimale Zustandsänderung bei eingestelltem Gleichgewicht reversibel verläuft, zum Beispiel die Zustandsänderungen

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = T \cdot \mathrm{d}S - p \cdot \mathrm{d}V \tag{1-35}$$

oder

$$\mathrm{d}H = T \cdot \mathrm{d}S + V \cdot \mathrm{d}p \; . \tag{1-36}$$

Die *Gleichgewichtsbedingung* für die *adiabatische* und *isochore Zustandsänderung* lautet dann

$$(\mathrm{d}U)_{V,\,S} = 0 \; , \tag{1-37}$$

für die *adiabatische* und *isobare Zustandsänderung*

$$(\mathrm{d}H)_{p,\,S} = 0 \; , \tag{1-38}$$

für die *isotherme* und *isochore Zustandsänderung*

$$(\mathrm{d}F)_{T,\,V} = 0 \; , \tag{1-39}$$

und für die *isotherme* und *isobare Zustandsänderung*

$$(\mathrm{d}G)_{T,\,p} = 0 \; . \tag{1-40}$$

Innere Energie U, Enthalpie H, freie innere Energie F und freie Enthalpie G des im Gleichgewicht befindlichen Systems weisen also entsprechend der potentiellen Energie bei rein mechanischen Systemen Minimalwerte auf.

Mit

$$\mathrm{d}G = -S \cdot \mathrm{d}T + V \cdot \mathrm{d}p + \sum \mu_i \cdot \mathrm{d}n_i \tag{1-41}$$

gemäß den Gl. 1-21 und 1-28 lautet die *Gleichgewichtsbedingung* für die isobare und isotherme Zustandsänderung eines *offenen Systems*

$$(\mathrm{d}G)_{T,\,p} = \sum \mu_i \cdot \mathrm{d}n_i = 0 \; . \tag{1-42}$$

Da Stoff bei eingestelltem Gleichgewicht nur reversibel zwischen den Phasen des Systems ausgetauscht wird, also

$$\mathrm{d}n_{i,\,\mathrm{I}} = -\mathrm{d}n_{i,\,\mathrm{II}} \, , \tag{1-43}$$

muß gelten

$$\mu_{i,\,\mathrm{I}} = \mu_{i,\,\mathrm{II}} = \mu_{i,\,\mathrm{III}} \ldots \; . \tag{1-44}$$

Das Phasengleichgewicht ist dann eingestellt, wenn das chemische Potential einer Komponente in jeder Phase den gleichen Wert aufweist, und wenn dies für jede Komponente gilt.

Bei Betrachtung des Gleichgewichts zweier Phasen I und II folgt aus den Gl. 1-29, 1-30 und 1-44

$$\overline{\mu}_{0i,\,\mathrm{I}} + \overline{R} \cdot T \cdot \ln\,(\gamma_{i,\,\mathrm{I}} \cdot x_{i,\mathrm{I}}) = \\ = \overline{\mu}_{0i,\,\mathrm{II}} + \overline{R} \cdot T \cdot \ln\,(\gamma_{i,\,\mathrm{II}} \cdot x_{i,\,\mathrm{II}}) \; . \tag{1-45}$$

Eine Umformung liefert für den *„Verteilungskoeffizienten" („Gleichgewichtskonstante")* K_i^* definiert gemäß

$$x_{i,\,\mathrm{II}} = K_i^* \cdot x_{i,\,\mathrm{I}} \tag{1-46}$$

die Beziehung

$$K_i^* = \frac{\gamma_{i,\,\mathrm{I}}}{\gamma_{i,\,\mathrm{II}}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\overline{\mu}_{0i}}{\overline{R} \cdot T}\right) \tag{1-47}$$

$$\text{mit } \Delta\overline{\mu}_{0i} = \overline{\mu}_{0i,\,\mathrm{I}} - \overline{\mu}_{0i,\,\mathrm{II}}\,. \tag{1-48}$$

Die Kenntnis dieses Verteilungskoeffizienten oder des Gleichgewichtszusammenhangs $x_{i,\,\mathrm{II}} = \mathrm{f}\,(x_{i,\,\mathrm{I}})$, meist auch noch für verschiedene Drücke und Temperaturen, ist für die Auslegung von Einrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen von entscheidender Bedeutung. Seine Ermittlung geschieht in drei Schritten:

1. Schritt: Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_i jeder Komponente in jeder Phase bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Zusammensetzungen entweder experimentell oder mit Hilfe zutreffender Korrelationsansätze.

2. Schritt: Ermittlung der Differenz $\Delta\overline{\mu}_{0i}$ jeder Komponente bei den Bedingungen wie in Schritt 1.

3. Schritt: Bestimmung von K_i^* oder des Gleichgewichtszusammenhangs

$$x_{i,\,\mathrm{II}} = \mathrm{f}\,(x_{i,\,\mathrm{I}})\,.$$

1.4.1.1 Allgemeine Differentialgleichung für das Gleichgewicht zweier Phasen

Aus der Gleichgewichtsforderung $\mu_{i,\,\mathrm{I}} = \mu_{i,\,\mathrm{II}}$ oder, was das gleiche ausdrückt, $\mathrm{d}\mu_{i,\mathrm{II}} - \mathrm{d}\mu_{i,\,\mathrm{I}} = 0$ folgt die allgemeine Differentialgleichung für das Gleichgewicht zweier Phasen I und II

$$\frac{\Delta\overline{h}_{i,\,\mathrm{I,\,II}}}{\overline{R} \cdot T^2} \cdot \mathrm{d}T + \frac{\Delta\overline{V}_{i,\,\mathrm{I,\,II}}}{\overline{R} \cdot T} \cdot \mathrm{d}p + \tag{1-49}$$

$$+\ \mathrm{dln}\left(\frac{x_{i,\,\mathrm{II}} \cdot \gamma_{i,\,\mathrm{II}}}{x_{i,\,\mathrm{I}} \cdot \gamma_{i,\,\mathrm{I}}}\right)_{T,\,p} = 0\,.$$

Sie stellt den Zusammenhang zwischen den Zustandsvariablen Druck p, Temperatur T, Stoffmengenanteilen x_i der betrachteten Komponente i in beiden Phasen I und II und den partiellen molaren Phasenübergangsgrößen Enthalpie $\Delta\overline{h}_{i,\,\mathrm{I,\,II}}$ und Volumen $\Delta\overline{V}_{i,\,\mathrm{I,\,II}}$ dar.

Die *partiellen molaren Größen* binärer Gemische lassen sich für jeweils eine Phase einfach grafisch bestimmen, wenn die entsprechende Größe des Gemischs in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung bekannt ist. Dies wird am Beispiel der partiellen Volumina in Abb. 1-8 gezeigt.

Das molare Volumen eines realen Flüssigkeitsgemischs $\overline{V}$ ist

$$\overline{V} = x_1 \cdot \overline{V}_{1,\,\mathrm{p}} + x_2 \cdot \overline{V}_{2,\,\mathrm{p}} = x_1 \cdot \overline{V}_{1,\,\mathrm{p}} + \tag{1-50}$$

$$+\ (1 - x_1) \cdot \overline{V}_{2,\,\mathrm{p}}\,.$$

Hierin sind $\overline{V}_{1,\,\mathrm{p}}$, $\overline{V}_{2,\,\mathrm{p}}$ die partiellen molaren Volumina der Komponenten 1 und 2 des Gemischs. x_1 ist der Stoffmengenanteil der Komponente 1, variabel in den Grenzen 0 und 1.

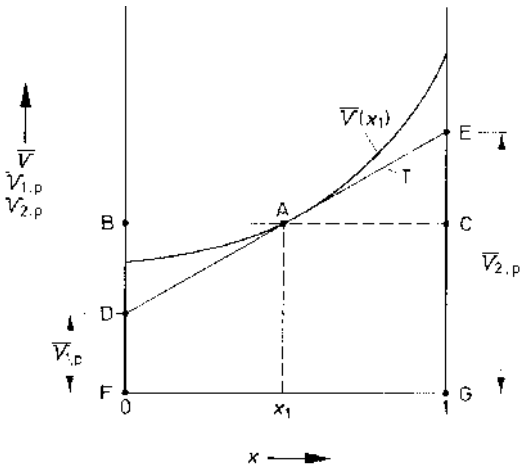


Abb. 1-8. Bestimmung der partiellen molaren Volumina der Komponenten eines binären Gemischs.

$\overline{V}(x_1)$	Gemischvolumenkurve,
T	Tangente,
$\overline{V}_{1,\,\mathrm{p}}$ $\overline{V}_{2,\,\mathrm{p}}$	Partielle molare Volumina der beiden Gemischkomponenten,
x	Stoffmengenanteil der Komponente 1,
$\overline{V}$	Gemischvolumen.

Die partiellen molaren Volumina $\overline{V}_{1,\,p}$ und $\overline{V}_{2,\,p}$ ergeben sich aus dem Gemischvolumen mit

$$\overline{V}_{1,\,p} = \overline{V} - x_1 \cdot \frac{\partial \overline{V}}{\partial x_1} \tag{1-51}$$

$$\overline{V}_{2,\,p} = \overline{V} + (1 - x_1) \cdot \frac{\partial \overline{V}}{\partial x_1}. \tag{1-52}$$

Auf diesen beiden Gleichungen basiert die angesprochene grafische Bestimmungsmethode. Man trägt gemäß Abb. 1-8 das gemessene Gemischvolumen $\overline{V}$ über der Gemischzusammensetzung x_1 auf. Die Tangente in Punkt A an die $\overline{V}(x_1)$-Kurve legt die Ordinatenpunkte D und E fest. Die Abszissenparallele durch A liefert die Ordinatenpunkte B und C. Die Steigung der $\overline{V}(x_1)$-Kurve in A ist dann gegeben durch das Verhältnis der Strecken $\overline{\mathrm{BD}}$ und $\overline{\mathrm{AB}}$. Mit Gl. 1-51 ist $\overline{\mathrm{BD}} = x_1 \cdot \frac{\partial \overline{V}}{\partial x_1}$ und $\overline{V}_{1,\,p} = \overline{\mathrm{DF}}$.

Analog ergibt sich $\overline{V}_{2,\,p} = \overline{\mathrm{EG}}$ für die gleiche Gemischzusammensetzung.

Beispiel:
Wendet man die Differentialgleichung 1-49 auf das Phasengleichgewicht Dampfphase (II)/Flüssigphase (I) eines Einkomponentensystems an, so erhält man die in Abschn. 1.4.3.1 auf andere Art abgeleitete *Clausius-Clapeyronsche Gleichung* direkt. Es sind dann nämlich $x_i = 1$ und $\gamma_i = 1$ für beide Phasen I und II, damit folgt

$$\frac{\Delta \overline{h}_{\mathrm{I,\,II}}}{\overline{R} \cdot T^2} \cdot \mathrm{d}T = \frac{\Delta \overline{V}_{\mathrm{I,\,II}}}{\overline{R} \cdot T} \cdot \mathrm{d}p \tag{1-53}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta \overline{h}_{\mathrm{I,\,II}}}{T \cdot \Delta \overline{V}_{\mathrm{I,\,II}}}. \tag{1-54}$$

Dabei sind:

$\Delta \overline{h}_{\mathrm{I,\,II}} = \Delta \overline{h}_{1,\,\mathrm{g}}$ molare Verdampfungsenthalpie der Systemkomponente bei p und T,

$\Delta \overline{V}_{\mathrm{I,\,II}} = \overline{V}_{\mathrm{II}} - \overline{V}_{\mathrm{I}}$ Differenz der molaren Volumina des Sattdampfs und der siedenden Flüssigkeit der Systemkomponente bei p und T und

$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ Steigung der Dampfdruckkurve.

1.4.1.2 Gibbssches Phasengesetz (Phasenregel)

Das Gibbssche Phasengesetz gibt an, wieviele den Zustand eines mehrphasigen Systems beschreibende Größen frei variiert werden dürfen (Systemfreiheitsgrade), ohne daß das bestehende Gleichgewicht des Systems gestört wird:

$$P + F = K + 2. \tag{1-55}$$

Hierin bedeuten:

F Zahl der Freiheitsgrade des im Gleichgewicht befindlichen Systems (auswählbar aus den Zustandsgrößen Druck, Temperatur, Konzentration jeder Komponente in jeder Phase); Zahl jener den Systemzustand beschreibenden Größen, die unabhängig voneinander variiert werden dürfen, ohne daß das System dadurch aus dem Gleichgewicht gebracht wird.

P Zahl der Phasen des heterogenen Systems (eine Gasphase, eine oder mehrere Flüssigphasen je nach Mischbarkeit der Komponenten, eine – bei Mischkristallbildung – oder mehrere Festphasen entsprechend der Zahl der Kristallarten).

K Zahl der Komponenten; geringste Anzahl der unabhängig voneinander variierbaren Bestandteile der das System bildenden Phasen,

$F = 0$ invariantes System,
$F = 1$ monovariantes System,
$F = 2$ divariantes System usw.

Die Phasenregel ist für die thermischen Trennverfahren insofern wichtig, da sie Auskunft darüber gibt, welche Zustandsgrößen bei einem bestimmten Trennproblem bei eingestelltem Phasengleichgewicht zwingend festgelegt sind, wenn über bestimmte Betriebsparameter frei verfügt wird (Tab. 1-5).

1.4.2 Phasengleichgewicht Flüssigphase – Flüssigphase

1.4.2.1 Nernstscher Verteilungssatz

Für die Verteilung eines gelösten Stoffs S zwischen zwei nichtidealen, nichtmischbaren, flüssigen Lösungsmitteln T und L bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt gemäß Gl. 1-45

$$\overline{\mu}_{0S,\,I} + \overline{R}\,T \ln a_{S,\,I} = \overline{\mu}_{0S,\,II} + \overline{R}\,T \ln a_{S,\,II}\,. \tag{1-56}$$

mit a_S als der Aktivität von S. Da für das Phasengleichgewicht zwischen zwei Flüssigphasen der Standardzustand für beide Phasen (Normierung auf die reine Flüssigkeit S) derselbe ist, gilt

$$\mu_{0S,\,I} = \mu_{0S,\,II} \tag{1-57}$$

und damit sowie mit Gl. 1-56

$$a_{S,\,I} = a_{S,\,II} \text{ oder } \gamma_{S,\,I} \cdot x_{S,\,I} = \gamma_{S,\,II} \cdot x_{S,\,II}\,. \tag{1-58}$$

Zur Beschreibung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{S,\,I}$ und $\gamma_{S,\,II}$ können die in Tab. 1-10 aufgeführten Ansätze (z. B. NRTL- bzw. UNIQUAC-Ansatz) angewandt werden.

Für kleine Konzentrationen $c_{S,\,I}$ und $c_{S,\,II}$ des zwischen den Phasen I (Raffinatphase R) und II (Extraktphase E) verteilten Stoffes S gilt näherungsweise der *Nernstsche Verteilungssatz*

$$\frac{c_{S,\,II}}{c_{S,\,I}} = \frac{c_{S,\,E}}{c_{S,\,R}} = K_c^*\,(\vartheta)\,. \tag{1-59}$$

Ein Stoff verteilt sich zwischen zwei flüssigen Phasen so, daß unabhängig von den Absolutmengen der Phasen – bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und gleicher Molekülform des Stoffs in beiden Phasen – das gleiche Konzentrationsverhältnis eingestellt wird.

Der Nernstsche Verteilungssatz beschreibt das Gleichgewicht zwischen Extrakt- und Raffinatphase bei der Gemischzerlegung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, wenn Trägerstoff T und Lösungsmittel L nicht mischbar sind (s. a. Kap. 6).

Tab. 1-6 enthält weitere Formulierungen des Nernstschen Verteilungssatzes.

Erläuterung der in den Gl. 1-59 bis 1-64 benutzten Symbole:

$c_{S,\,E} = \dfrac{n_{S,\,E}}{V_E}$	molare Konzentration des Stoffs S in der Extraktphase,
$n_{S,\,E}$	Stoffmenge von S in der Extraktphase,
V_E	Volumen der Extraktphase,
$c_{S,\,R} = \dfrac{n_{S,\,R}}{V_R}$	molare Konzentration von S in der Raffinatphase,
$n_{S,\,R}$	Menge von S in der Raffinatphase,
V_R	Volumen der Raffinatphase,
$x = \dfrac{n_{S,\,R}}{R}$	Stoffmengenanteil des Stoffs S in der Raffinatphase,
$y = \dfrac{n_{S,\,E}}{E}$	Stoffmengenanteil von S in der Extraktphase,
E, R	Menge von Extrakt- bzw. Raffinatphase,
$w_{S,\,E} = \dfrac{m_{S,\,E}}{m_E}$	Massenanteil von S in der Extraktphase,
$w_{S,\,R} = \dfrac{m_{S,\,R}}{m_R}$	Massenanteil von S in der Raffinatphase,
$m_{S,\,E}, m_{S,\,R}$	Masse von S in Extrakt- bzw. Raffinatphase,
m_E, m_R	Masse von Extrakt- bzw. Raffinatphase,
$X = \dfrac{n_{S,\,R}}{T}$	Stoffmengenbeladung von S in der Raffinatphase,
T	Menge des Trägerstoffs,
$Y = \dfrac{n_{S,\,E}}{L_T}$	Stoffmengenbeladung von S in der Extraktphase,

Tab. 1-5. Ausgewählte thermische Trennverfahren als Beispiele für das Gibbssche Phasengesetz.

Thermisches Trennverfahren	Phasen		Komponenten		Freiheitsgrade	Verfügungsgröße (Betriebsparameter)	Folgerungen für die übrigen den Systemzustand beschreibenden Größen und Erläuterungen
	Zahl	Art	Zahl	Art			
Destillation mischbarer Binärgemische	2	l, g	2	mischbare Flüssigkeiten	2	Druck, Konzentration einer Komponente z. B. in der Flüssigphase	Konzentration der zweiten Komponente in der Flüssigphase und Konzentrationen beider Komponenten im Dampf sowie Temperatur festgelegt (Siedediagramm)
Destillation nicht mischbarer Binärgemische, Trägerdampfdestillation einer Komponente	3	2 l l, g	2	nicht mischbare Flüssigkeiten	1	Druck	Konzentrationen und Temperatur zwingend festgelegt, keine einfache Trennung möglich (Siedediagramm)
Gasabsorption	2	l, g	3	Inertgas Absorptiv Lösungsmittel	3	Druck, Temperatur, Partialdruck des Absorptivs in der Gasphase	Konzentration des Absorptivs in der Flüssigphase festgelegt (Absorptionsisotherme)
Gasadsorption	2	s, g	3	Inertgas Adsorptiv Adsorbens	3	Druck, Temperatur, Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase	Beladung des Adsorbens an Adsorpt festgelegt (Adsorptionsisotherme)
Flüssig-Flüssig-Extraktion	2	l, l	3	Träger Wertstoff Lösungsmittel	3	Druck, Temperatur, Konzentration des Wertstoffs in der einen Flüssigphase	Falls über Konzentration des Wertstoffs in der Raffinatphase verfügt, Konzentration in der Extraktphase festgelegt (Verteilungsgleichgewicht)

Tab. 1-5. (Fortsetzung)

Thermisches Trennverfahren	Phasen		Komponenten		Freiheitsgrade	Verfügungsgröße (Betriebsparameter)	Folgerungen für die übrigen den Systemzustand beschreibenden Größen und Erläuterungen
	Zahl	Art	Zahl	Art			
Konvektionstrocknung mit Heißgas nichthygroskopisches Gut (I. Trocknungsabschnitt)	3	s, l, g	3	Trockengut Feuchte Trockengas	2	Druck, Temperatur	Sättigungsbeladung des Gutes an Feuchte festgelegt (Sorptionsisotherme, 2. Abschnitt)
hygroskopisches Gut (II. Trocknungsabschnitt)	2	s, g	3	Trockengut Feuchte Trockengas	3	Druck, Temperatur, Feuchtepartialdruck im Gas	Beladung des Gutes an Feuchte festgelegt (Sorptionsisotherme 1. Abschnitt)
Kristallisation aus der Schmelze	2	s, l	2	Komponenten mit Mischkristallbildung	2	Druck, Konzentration z. B. einer Komponente in der Flüssigphase	Konzentrationen in der Festphase und Temperatur festgelegt (Solidus- und Liquiduslinie)
Kristallisation aus Lösungen – reine Kühlungskristallisation	2	s, l	2	gelöster Stoff, Lösungsmittel	2	Druck, Temperatur	Konzentration des gelösten Stoffs über Löslichkeitskurve festgelegt
– Verdampfungs- und Vakuumkristallisation	3	s, l, g	2	gelöster Stoff, Lösungsmittel	1	Druck	Siedetemperatur der gesättigten Lösung durch Druck zwingend festgelegt (Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung)
Vakuumsublimation	3	2 s, g	2	Komponenten ohne Mischkristallbeladung	1	Temperatur	Temperatur bestimmt die Dampfdrücke der sublimierfähigen Komponenten entsprechend ihren Sublimationsdruckkurven.

Abkürzungen: s Festphase (solid.), l Flüssigphase (liquid), g Gasphase (gas).

Tab. 1-6. Weitere Formulierungen des Nernstschen Verteilungssatzes. Korrelationsansätze und Umrechnungsbeziehungen für den Verteilungskoeffizienten K.

- Formulierung für Stoffmengenanteile x, y als Konzentrationsmaß des verteilten Stoffs S

$$\frac{y}{x} = K_x^*(\vartheta)\,. \tag{1-60}$$

- Formulierung für Massenanteile $w_{S,E}$ und $w_{S,R}$ als Konzentrationsmaß des verteilten Stoffs S

$$\frac{w_{S,E}}{w_{S,R}} = K_w^*(\vartheta)\,. \tag{1-61}$$

- Formulierung für Stoffmengenbeladungen X, Y als Konzentrationsmaß des verteilten Stoffs S

$$\frac{Y}{X} = K_X^*(\vartheta)\,. \tag{1-62}$$

- Umrechnungsbeziehung für die Verteilungskoeffizienten

$$K_c^* = K_x^* \cdot \frac{\varrho_E \cdot M_R}{\varrho_R \cdot M_E} = K_X^* \cdot \frac{V_R \cdot L_T}{V_E \cdot T} = K_w^* \cdot \frac{\varrho_R}{\varrho_E}. \tag{1-63}$$

- Korrelationsansatz für den Verteilungskoeffizienten K_w^* [1.21]

$$K_w^* = A_1 + A_2 \cdot w_{S,R} + A_3 \cdot w^2_{S,R} + A_4 \cdot w^3_{S,R}\,. \tag{1-64}$$

Stoffsystemspezifische Konstanten in Gl. 1-64 bei $\vartheta = 25\,°C$.

System	A_1	A_2	A_3	A_4
I	7,1957	0	50722,0	–1022281,0
II	1,1888	0	2,0970	–3,3775
III	1,5569	0	–0,7462	–3,6840

Beispielsysteme: I Wasser/Toluol/Anilin,
[1.21] II Wasser/Benzol/Dioxan,
III Wasser/Methylisobutylketon(4-Methyl-2-pentanon)/Aceton.

L_T	Menge des Lösungsmittels,
M_E, M_R	molare Masse von Extrakt- bzw. Raffinatphase,
ϱ_E, ϱ_R	Massendichte von Extrakt- bzw. Raffinatphase.

Treten chemische Wechselwirkungen zwischen Raffinat- und Extraktphase wie z. B. bei der Reaktivextraktion oder der Flüssigmembran-Permeation (s. Kap. 6) auf, so ist der Austausch von Übergangskomponente S durch die Einstellung des chemischen Reaktionsgleichgewichts zwischen diesen Phasen bestimmt. Die Beschreibung dieses Gleichgewichts erfolgt durch die Reaktionsgleichgewichtskonstante $K_{c,i}^*$. Soll z. B. ein Metall (Me) aus einer Metallsalz-Lösung als wäßriger abgebender Phase mit Hilfe einer organischen Phase (Ionenaustauscher RH als aktivem Aufnehmer, Verdünnungsmittel und Lösungsvermittler) als Aufnehmerphase extrahiert werden, so lassen sich Reaktionsgleichung, Reaktionsgleichgewichtskonstante $K_{c,i}^*$ und Verteilungskoeffizient K^* wie folgt wiedergeben [1.115]:

$$Me^{n+} + n\,RH \leftrightarrows MeR_n + n\,H^+ \tag{1-65}$$

$\rightarrow$ Extraktion $\leftarrow$ Reextraktion

$$K^*_{c,i} = \frac{(\mathrm{MeR}_n) \cdot (\mathrm{H}^+)^n}{(\mathrm{Me}^{n+}) \cdot (\mathrm{RH})^n} \tag{1-66}$$

$$K^* = \frac{(\mathrm{MeR}_n)}{(\mathrm{Me}^{n+})} = K^*_{c,i} \cdot \frac{(\mathrm{RH})^n}{(\mathrm{H}^+)^n} \tag{1-67}$$

Die Klammern kennzeichnen dabei molare Konzentrationen von Ionen bzw. Verbindungen.

Abb. 1-9 zeigt schematisch die für die Auslegung von Apparaten für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wichtige Darstellung der Gleichgewichtskurve im *Y, X*-Beladungsdiagramm.

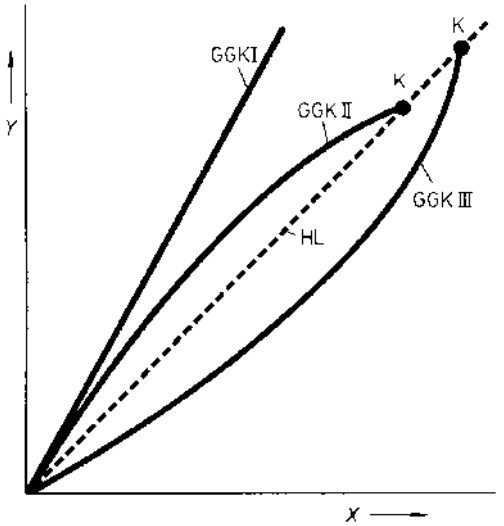


Abb. 1-9. Darstellung des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichts im Beladungsdiagramm (schematisch).

GGK I	Gleichgewichtslinie für den Fall konstantbleibender Verteilungskoeffizienten,
GGK II, GGK III	Gleichgewichtskurven für den Fall konzentrationsabhängiger Verteilungskoeffizienten,
K	kritischer Punkt *(plait point)*,
HL	Hilfslinie $Y = X$,
Y	Stoffmengenbeladung von S in der Extraktphase,
X	Stoffmengenbeladung von S in der Raffinatphase.

1.4.2.2 Darstellung des Phasengleichgewichts Flüssigphase-Flüssigphase

In der Extraktionspraxis treten vor allem Systeme mit drei oder vier flüssigen Komponenten auf. Zusätzlich zur Dampfphase sind dann je nach Anzahl der nur teilweise mischbaren Komponentenpaare zwei oder drei Flüssigphasen möglich. Im folgenden soll die Darstellung des Phasengleichgewichts Flüssigphase-Flüssigphase für Ternärsysteme behandelt werden, wenn die teilweise Mischbarkeit von Träger und Lösungsmittel beachtet werden muß und eine Wiedergabe des Gleichgewichts im Beladungsdiagramm gemäß Abb. 1-9 nicht ausreicht.

Die Daten des Phasengleichgewichts für Ternärsysteme lassen sich am einfachsten und zweckmäßigsten in einem gleichseitigen Dreieck („Gibbssches Dreieck") für konstante Temperatur und konstanten Druck abbilden. Abb. 1-10 zeigt ein gleichseitiges Dreieck zur Darstellung von Dreistoffgemischen. Die Ecken des Dreiecks stellen die reinen Komponenten T, L und S dar. Punkte auf den Seiten $\overline{\mathrm{TS}}$, $\overline{\mathrm{TL}}$ und $\overline{\mathrm{LS}}$ charakterisieren Zweistoffgemische, wie beispielsweise Punkt A als Zustandspunkt für ein Zweistoffgemisch mit 0,7 Stoffmengenanteilen T und 0,3 Stoffmengenanteilen L. Punkte der Dreiecksfläche sind Zustandspunkte ternärer Gemische (wie B, C und M; bei letzterem ist durch die in Abb. 1-10 eingetragenen Stoffmengenanteile x_T, x_L und x_S das Darstellungsverfahren erläutert).

Werden n_1 kmol eines durch Zustandspunkt B und n_2 kmol eines durch Zustandspunkt C jeweils charakterisierten Ternärgemischs zusammengegeben, so liegt der Zustandspunkt des resultierenden Gemischs auf der Verbindungslinie $\overline{\mathrm{BC}}$, wie sich anhand einfacher Mengenbilanzgleichungen zeigen läßt. Seine Lage wird bestimmt durch das *Hebelgesetz der Phasen*, wonach gilt

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\overline{\mathrm{MC}}}{\overline{\mathrm{BM}}}. \tag{1-68}$$

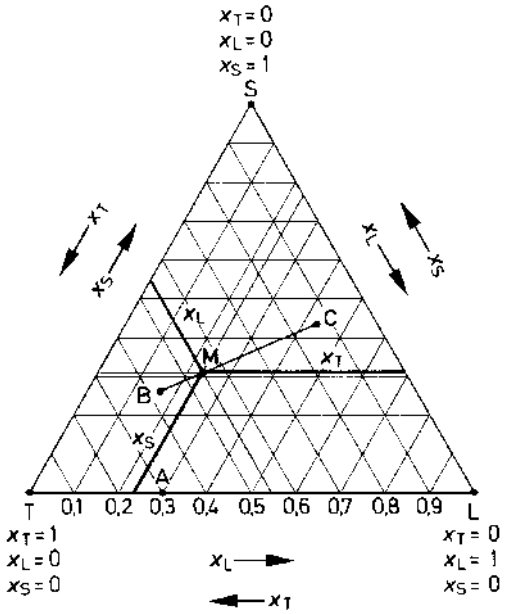


Abb. 1-10. Gleichseitiges („Gibbssches“) Dreieck zur Darstellung ternärer Gemische („Dreieckskoordinaten“).

A	Zustandspunkt eines Binärgemischs mit 0,7 Stoffmengenanteilen T und 0,3 Stoffmengenanteilen L,
B, C	Zustandspunkte zweier Dreistoffgemische,
M	Zustandspunkt des aus den Gemischen gemäß B und C gebildeten Ternärgemischs,
x_L, x_T, x_S	Stoffmengenanteile von L, T und S im Ternärgemisch gemäß Zustandspunkt M.

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird ein Extraktionsmittel (Lösungsmittel) L so ausgewählt, daß es mit dem aus dem ursprünglichen Binärgemisch T/S zu extrahierenden Stoff S gut, dagegen mit dem Träger T kaum mischbar ist. Der einfachste und in der Extraktionspraxis zumeist auftretende Fall eines Ternärgemischs mit den Komponenten T, L und S als heterogenem System (Dampfphase, zwei

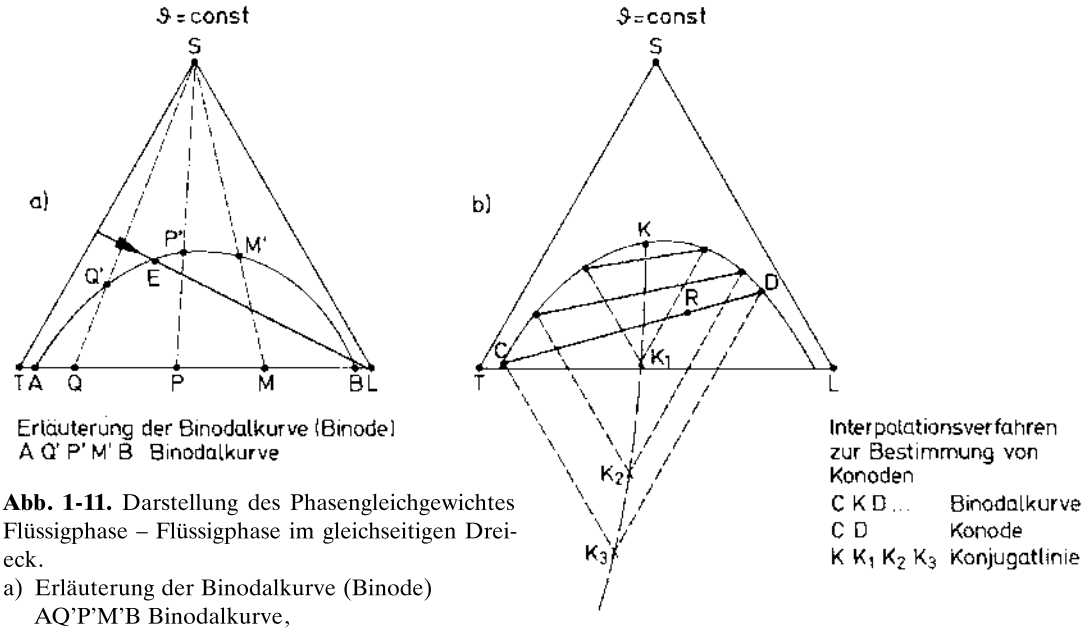


Abb. 1-11. Darstellung des Phasengleichgewichtes Flüssigphase – Flüssigphase im gleichseitigen Dreieck.

a) Erläuterung der Binodalkurve (Binode) AQ'P'M'B Binodalkurve,

b) Interpolationsverfahren zur Bestimmung von Konoden,

CKD...	Binodalkurve,
CD	Konode,
$KK_1K_2K_3$	Konjugatlinie.

Flüssigphasen im Bereich der Mischungslücke) ist in Abb. 1-11 dargestellt. S ist mit T und L völlig mischbar. T und L sind im Konzentrationsbereich zwischen A und B nicht mischbar.

Ein aus T und L bestehendes Binärsystem gemäß Zustandspunkt M zerfällt in zwei Flüssigphasen entsprechend den Punkten A und B und entsprechend dem Mengenverhältnis $\overline{AM}/\overline{MB}$.

Mischt man dem Binärsystem gemäß M isotherm Stoff S zu, so ändert sich das Verhältnis $\overline{AM}/\overline{MB}$ beispielsweise so lange, bis die Flüssigphase mit dem höchsten Anteil an S verschwunden ist und ein homogenes Ternärsystem vorliegt. Dies ist gerade bei M′, dem „Sättigungspunkt“ der Fall. Entsprechendes gilt für P, P′, Q, Q′. Man erhält eine Verbindungslinie der Sättigungspunkte A, M′, P′, Q′, B, die *Löslichkeitskurve, Löslichkeitsisotherme* oder *Binodalkurve* (Abb. 1-11).

Unterhalb der Binodalkurve ist das Ternärsystem heterogen, darüber ist es homogen. Eine Mischung (Zustandspunkt R) unterhalb der Binodalkurve zerfällt in zwei konjugierte Flüssigphasen, deren Zustandspunkte C und D auf der Binodalkurve liegen. Die Verbindungslinie von C und D, das heißt die Verbindungslinie der Zustandspunkte von im Phasengleichgewicht stehenden konjugierten Flüssigphasen, wird *Konode* genannt. Je mehr Stoff S in den konjugierten Flüssigphasen enthalten ist, desto kürzer werden die Konoden, um so näher rücken die Gleichgewichtspunkte C und D zusammen, um endlich im „kritischen Punkt“ K zusammenzufallen.

Hat man mehrere Konoden beispielsweise experimentell bestimmt, so kann man mit Hilfe des in Abb. 1-11 gezeigten Interpolationsverfahrens über die *Konjugatlinie* weitere Konoden grafisch ermitteln (weitere Interpolationsverfahren s. [6.1]). Die Konjugatlinie ist dabei die Verbindungslinie der Schnittpunkte von durch die Konodenendpunkte gelegten Parallelen zu den Dreieckseiten $\overline{TS}$

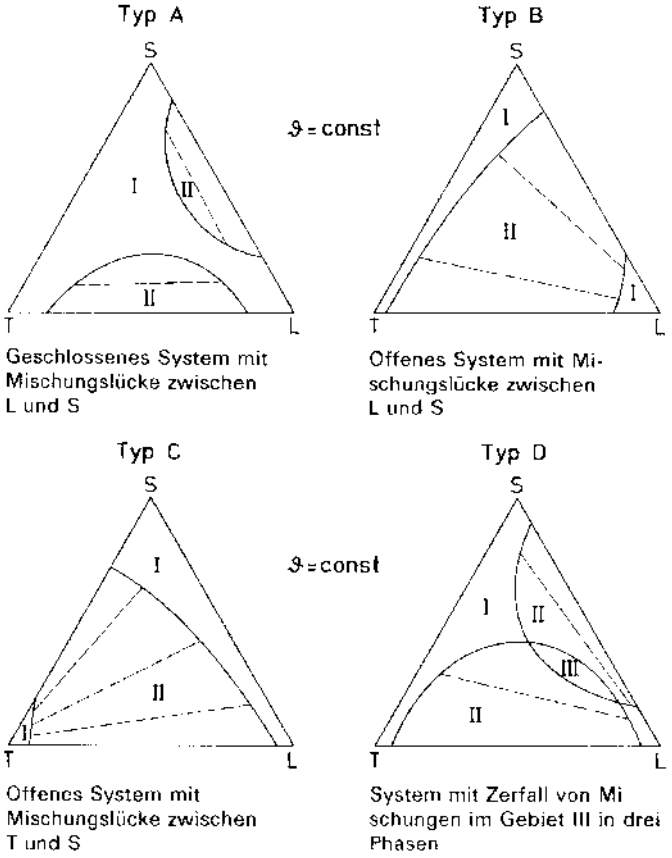


Abb. 1-12. Darstellung des Phasengleichgewichts für Ternärsysteme mit zwei teilweise unlöslichen Stoffpaaren.

I Einphasengebiet,
II Zweiphasengebiet,
III Dreiphasengebiet,
Typ A geschlossenes System mit Mischungslücke zwischen L und S,
Typ B offenes System mit Mischungslücke zwischen L und S,
Typ C offenes System mit Mischungslücke zwischen T und S,
Typ D System mit Zerfall von Mischungen im Gebiet III in drei Phasen.

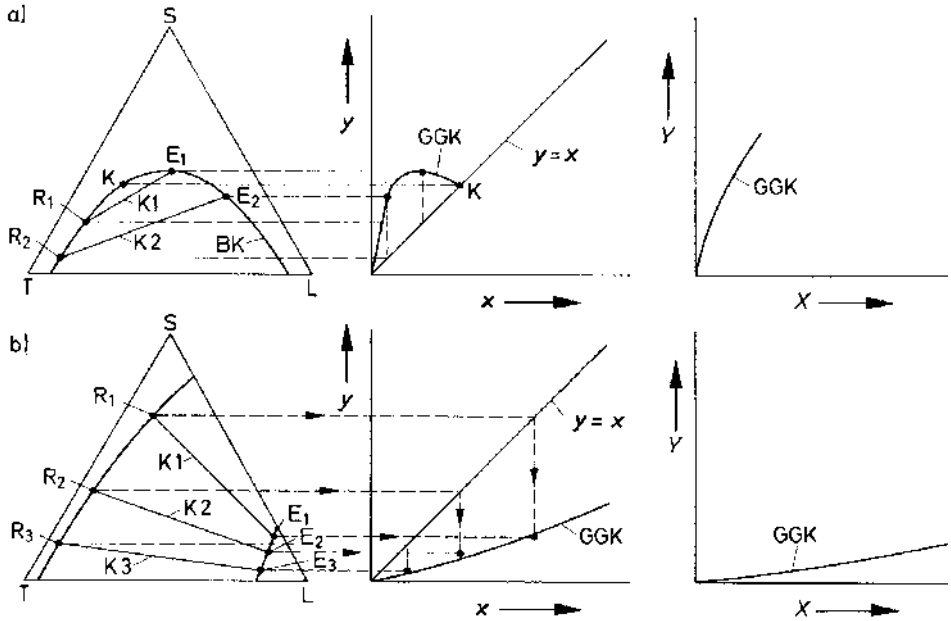


Abb. 1-13. Zur Darstellung des Verteilungsgleichgewichts bei der Extraktion *(phase equilibrium, solvent extraction)*.

a) Geschlossenes System mit Mischungslücke zwischen T und L *(system of two partially miscible liquids T and L)*,

b) offenes System mit Mischungslücke zwischen T und L und L und S *(system of three liquids, T/L and L/S partially miscible)*.

R_1, R_2, R_3	Raffinatphasen,
E_1, E_2, E_3	Extraktphasen,
K_1, K_2, K_3	Konoden,
BK	Binodalkurve,
GGK	Gleichgewichtskurve,
K	kritischer Punkt mit $K^* = 1$,
x, y	Stoffmengenanteil der Übergangskomponente in Raffinat- bzw. Extraktphase,
X, Y	Stoffmengenbeladung des Trägers bzw. des Lösungsmittels an Übergangskomponente,
$x = y$	Winkelhalbierende als Hilfslinie zur Übertragung der Gleichgewichtskonzentrationen.

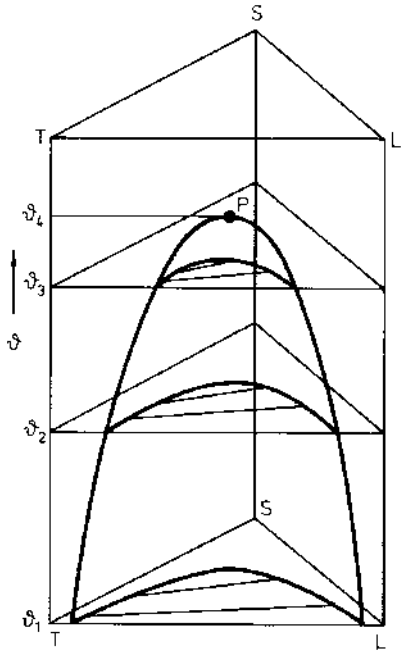
oder $\overline{LS}$. Entsprechend dem Nernstschen Verteilungssatz gemäß Gl. 1-59 bis 1-63 ist $K^* = 1$ bei horizontal verlaufenden und $K^* > 1$ oder $K^* < 1$ bei gegen die Horizontale geneigten Konoden.

Wenn von den drei Komponenten T, L und S zwei Stoffpaare Mischungslücken aufweisen, erhält man die in Abb. 1-12 gezeigten Gleichgewichtsdarstellungen, was in der Extraktionspraxis aber selten vorkommt.

Basierend auf der Gleichgewichtsdarstellung in Dreieckskoordinaten kann man auch eine Reihe von Auftragungen in rechtwinkligen Koordinaten vornehmen, um die Lösung von Aufgaben aus der Extraktionspraxis möglichst einfach zu gestalten [0.1, Bd. 2, S. 546].

Abb. 1-13 zeigt zusammenfassend verschiedene grafische Möglichkeiten zur Darstellung des Verteilungsgleichgewichts.

Eine Temperaturerhöhung führt gewöhnlich zu einer besseren Mischbarkeit der Komponenten. Abb. 1-14 gibt schematisch den Temperatureinfluß auf das Phasengleichgewicht Flüssigphase-Flüssigphase wieder. Ein Druck-



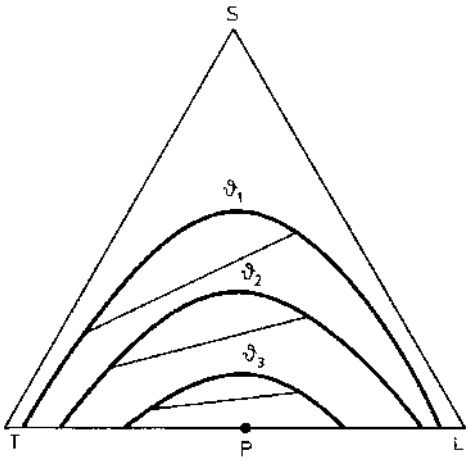


Abb. 1-14. Zum Einfluß der Temperatur ϑ auf das Gleichgewicht Flüssigphase-Flüssigphase *(effect of temperature on ternary liquid equilibria)* [0.8].
P kritische Lösungstemperatur *(plait point)*,
T, L, S Komponenten.

einfluß ist im Rahmen technischer Genauigkeitsansprüche nicht zu beachten.

Die experimentelle Aufnahme von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten ist relativ einfach [0.1, Bd. 2, S. 556] oder [6.2]. Als *Analysenmethode* zur Bestimmung von Konoden wird die isotherme Trennung des zuvor intensiv durchmischten heterogenen Ternärsystems in seine beiden konjugierten Flüssigphasen eingesetzt. Diese beiden Phasen werden ausgewogen, analysiert und ihre Zustandspunkte in das Gibbssche Dreieck eingetragen. Eine Prüfmethode liefert das Hebelgesetz der Phasen (Gl. 1-68). Hiernach müssen R als Zustandspunkt der Mischung sowie C und D als Zustandspunkte der konjugierten Phasen auf einer Geraden liegen (Konode, Abb. 1-11), und das Streckenverhältnis $\overline{CR}/\overline{RD}$ muß dem Mengenverhältnis der konjugierten Phasen entsprechen.

Bei der *Titrationsmethode* bestimmt man den Verlauf der Binodalkurve durch langsame Zugabe des dritten Stoffs zu einem der beiden homogenen Zweistoffgemische T/S oder L/S. Beim Erreichen der Binodalkurve trübt sich das Gemisch. Seine Analyse liefert dann einen Punkt der Binodalkurve (Punkt E in Abb. 1-11).

(Experimentell ermittelte Binodalkurven können durch empirische Gleichungen (Parabelansätze für Systeme des Typs C und Hlavaty-Ansatz für Systeme des Typs D in Abb. 1-12 [1.21, 1.22]) wiedergegeben werden. Zur Berechnung des Verteilungsgleichgewichts kann der Korrelationsansatz gemäß Gl. 1-64, besonders für den Fall kleiner Konzentrationen des zwischen Raffinat- und Extraktphase verteilten Stoffes S, dienen. Zur Vorausberechnung der Aktivitätskoeffizienten in Gl. 1-58 sind Ansätze aus Tab. 1-10 zu verwenden.)

Tab. 1-7 kennzeichnet als Beispiele Testsysteme Trägerstoff/ Übergangskomponente/ Lösungsmittel, die unter anderen von der Europäischen Föderation für Chemieingenieurwesen für die experimentelle Untersuchung von Extraktion und Extraktionseinrichtungen vorgeschlagen wurden [1.116, 1.117].

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten können den Literaturzitaten [1.23] bis [1.30] bzw. [1.143] entnommen werden.

Tab. 1-7. Ausgewählte Testsysteme für die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Stoffeigenschaften und Darstellung des Phasengleichgewichts im Dreiecksdiagramm [1.116].

- *Testsysteme*

T Träger	L Lösungsmittel	S Übergangskomponente	Auswertung
Toluol	Wasser	Aceton	Beladungsdaten
n-Butanol	Wasser	Bernsteinsäure	Dreiecksdiagramm

- *Charakterisierende Stoffeigenschaften* (20 °C und Bezug auf Binärsysteme Träger/Lösungsmittel)

Testsystem	Grenzflächen-spannung σ ($\cdot\ 10^{-3}$ N/m)	Dichtedifferenz $\Delta\varrho$ (kg/m^3)	Dynamische Viskosität η ($\cdot\ 10^{-3}$ Pa · s)
Toluol/Wasser/Aceton	35,4	131	0,59
n-Butanol/Wasser/Bernsteinsäure	1,8	140	3,36

- *Darstellung des Phasengleichgewichtes Extraktphase/Rafffinatphase*

Polynomansätze für die *Binodalkurve*:*)

$x_{S,R} = A_R + B_R \cdot x_{T,R} + C_R \cdot x^2_{T,R}$ Raffinatphase (organische Phase)

$x_{S,E} = A_E + B_E \cdot x_{L,E} + C_E \cdot x^2_{L,E}$ Extraktphase (wäßrige Phase)

Polynomansatz für das *Verteilungsgleichgewicht (Konoden)*:*)

$$\frac{x_{S,E}}{x_{S,R}} = A + B \cdot x_{S,R} + B \cdot x^2_{S,R} + C \cdot x^3_{S,R}$$

Konstanten	Toluol/Wasser/Aceton	n-Butanol/Wasser/Bernsteinsäure
A	1,4779	0,7826
A_R	0,9238	–0,10408
A_E	0,9248	0,8873
B	0	0
B_R	–0,8531	1,0152
B_E	–0,8393	–1,0839
C	19,8364	62,4122
C_R	–0,0712	–1,1030
C_E	–0,0860	0,1400
D	39,1615	–651,8980

*) Indizes: R Raffinatphase, E Extraktphase
S Übergangskomponente, T Träger, L Lösungsmittel.

1.4.3 Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase

1.4.3.1 Einkomponentensysteme

Zur Darstellung der Phasen eines Einkomponentensystems verwendet man häufig das p, ϑ-Diagramm. Abb. 1-15 zeigt zur Erläuterung schematisch das p, ϑ-Diagramm von Wasser. Das Diagramm läßt sich in drei Zustandsfelder einteilen, die Zustandsfelder für die Festphase Eis, die Flüssigphase Wasser und die Gasphase Wasserdampf. Bei höheren Drükken kommen entsprechend der Existenz weiterer Festphasen noch weitere Zustandsfelder hinzu (Polymorphie).

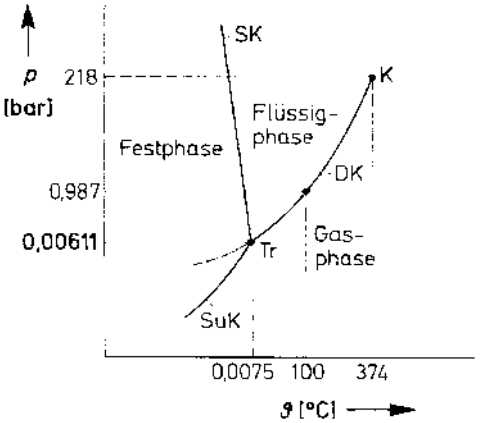


Abb. 1-15. p, ϑ-Diagramm von Wasser, schematisch.
Tr Tripelpunkt (Koexistenz dreier Phasen, invariantes System),
SK Schmelzdruckkurve (Koexistenz von Festphase und Flüssigphase im Gleichgewicht, monovariantes System),
DK Dampfdruckkurve (Koexistenz von Flüssigphase und Dampf- bzw. Gasphase im Gleichgewicht, monovariantes System),
SuK Sublimationsdruckkurve (Koexistenz von Festphase und Gasphase im Gleichgewicht, monovariantes System),
K kritischer Punkt,
p Druck,
ϑ Temperatur.

Innerhalb dieser Zustandsfelder ist das System divariant; Druck und Temperatur lassen sich unabhängig voneinander variieren.

Die Trennungslinien zwischen den Zustandsfeldern, *Schmelzdruckkurve, Dampfdruckkurve* und *Sublimationsdruckkurve*, sind allgemein Verbindungslinien von Punkten, bei denen jeweils zwei koexistierende Phasen im Phasengleichgewicht stehen.

Nach dem Gibbsschen Phasengesetz ist das Einkomponentensystem mit zwei Phasen bei eingestelltem Gleichgewicht monovariant. Wird der Druck p frei gewählt, so ist ihm die Temperatur ϑ bei währendem Gleichgewicht fest angepaßt. Druck p und Temperatur ϑ sind durch den Zusammenhang der jeweils betrachteten Gleichgewichtskurve verbunden. Dieser Gleichgewichtszusammenhang läßt sich direkt der Differentialgleichung für das Gleichgewicht zweier Phasen (Gl. 1-49) entnehmen. Zur wiederholenden Erläuterung soll er hier aus der Gleichgewichtsbedingung gemäß Gl. 1-40 abgeleitet werden:

$$\mathrm{d}\overline{g}_{\text{Gleichgewichtssystem}} = 0 \tag{1-69}$$

$$\mathrm{d}\overline{g}_{\text{Gleichgewichtssystem}} = \mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{I}} - \mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{II}} = 0 \tag{1-70}$$

mit $\mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{I}}$, $\mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{II}}$ als der Änderung der freien Enthalpie in Phase I und Phase II. Mit Gl. 1-18 folgt hieraus

$$\mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{I}} = -\overline{s}_{\mathrm{I}} \cdot \mathrm{d}T + \overline{V}_{I} \cdot \mathrm{d}p = \mathrm{d}\overline{g}_{\mathrm{II}} = \\ = -\overline{s}_{\mathrm{II}} \cdot \mathrm{d}T + \overline{V}_{\mathrm{II}} \cdot \mathrm{d}p\,. \tag{1-71}$$

Für die Steigung $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ der Gleichgewichtskurve von je zwei koexistierenden Phasen ergibt sich dann

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{s}_{\mathrm{II}} - \overline{s}_{\mathrm{I}}}{\overline{V}_{\mathrm{II}} - \overline{V}_{\mathrm{I}}} = \frac{\Delta\overline{s}}{\Delta\overline{V}} \tag{1-72}$$

mit $\Delta\overline{s}$ als Differenz der molaren Entropien und $\Delta\,\overline{V}$ als Differenz der molaren Volumina von Phase II und Phase I.

$\Delta\,\overline{s}$ folgt aus der latenten Enthalpie $\Delta\overline{h}$ des Phasenübergangs I $\rightarrow$ II gemäß

$$\Delta\overline{s} = \frac{\Delta\overline{h}}{T} \tag{1-73}$$

woraus sich mit Gl. 1-72

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\overline{h}}{T \cdot \Delta\overline{V}} \tag{1-74}$$

ergibt. Diese Gleichung ist allgemeingültig. Sie ist als verallgemeinerte *Clausius-Clapeyron-Gleichung* zur Beschreibung aller Formen des Zweiphasengleichgewichts von Einkomponentensystemen verwendbar.

Im folgenden soll das Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase behandelt werden. Die Gleichgewichtskurve ist die Dampfdruckkurve, beginnend beim *Tripelpunkt* und endend beim *kritischen Punkt*, wo flüssige und gasförmige Phase identisch werden.

Mit $\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}$ als der molaren Verdampfungsenthalpie bei der Gleichgewichtstemperatur T und $\Delta\overline{V}$ als der Differenz der molaren Volumina von Dampf (g) ($\overline{V}_{\mathrm{II}}$) und Flüssigkeit (l) ($\overline{V}_{\mathrm{I}}$) folgt aus Gl. 1-74 für die Steigung der Dampfdruckkurve

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}}{T \cdot (V_{\mathrm{II}} - V_{\mathrm{I}})}. \tag{1-75}$$

Vernachlässigt man $\overline{V}_{\mathrm{I}}$ gegenüber $\overline{V}_{\mathrm{II}}$, was in größerem Abstand vom kritischen Punkt sicher zulässig ist, und setzt man für die Dampfphase Idealverhalten voraus, ersetzt man also $\overline{V}_{\mathrm{II}}$ durch $\overline{R}T/p$, so wird aus Gl. 1-75

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}}{\overline{R} \cdot T^2}. \tag{1-76}$$

Eine Integration liefert die folgende Näherung für die Dampfdruckkurve

$$\ln p = -\frac{\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}}{\overline{R}} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \tag{1-77}$$

Diese Gleichung stellt in einem $\ln p$, $1/T$-Diagramm eine Gerade dar und gilt ausdrücklich nur für $\overline{V}_{\mathrm{II}} \gg \overline{V}_{\mathrm{I}}$, Idealverhalten der Gasphase und temperatur- bzw. druckunabhängige Verdampfungsenthalpie, ist also eine grobe Näherung.

Eine bessere Wiedergabe von Dampfdruckdaten erlaubt die von ANTOINE vorgeschlagene Gleichung der Form

$$\lg p = A - \frac{B}{\vartheta + C}. \tag{1-78}$$

A, B und C sind stoffabhängige Konstanten. Weitere Ansätze zur Vorausberechnung von Dampfdruckdaten sind in [1.58] zusammengestellt.

Tab. 1-8 gibt die Antoine-Parameter gemäß Gl. 1-78 für einige ausgewählte Stoffe an.

Sind zwei Punkte der Dampfdruckkurve mit p_1, T_1 und p_2, T_2 gegeben, so läßt sich die Verdampfungsenthalpie näherungsweise aus der Integralform von Gl. 1-76 erhalten

$$\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}} \approx \overline{R} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln\frac{p_2}{p_1}. \tag{1-79}$$

Ansätze zur Vorausberechnung der Verdampfungsenthalpie werden z. B. in [8.1] angegeben und kritisch bewertet.

In Abb. 1-16 sind die Dampfdruckkurven einiger Substanzen in den beiden gebräuchlichsten Darstellungen gezeigt. Dampfdruckdaten für den praktischen Gebrauch können u. a. [8.3, 8.4] entnommen werden.

1.4.3.2 Zwei- und Mehrkomponenten-Systeme

Grundgleichung zum Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase

Koexistierende im Gleichgewicht befindliche Gas-(Dampf-)phasen und Flüssigphasen spielen bei der Auslegung von Apparaten zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation und Gasgemischen durch selektive Absorption eine wichtige Rolle.

Bei der Destillation ist die Betriebs- oder Arbeitstemperatur kleiner als die kritischen Temperaturen der Gemischkomponenten. Bei der Absorption ist die Betriebstemperatur meist größer als die kritische Temperatur der gelösten Gaskomponente. Trotzdem kann man Destillation und Absorption bezüglich des für sie relevanten Phasengleichgewichts gemeinsam behandeln.

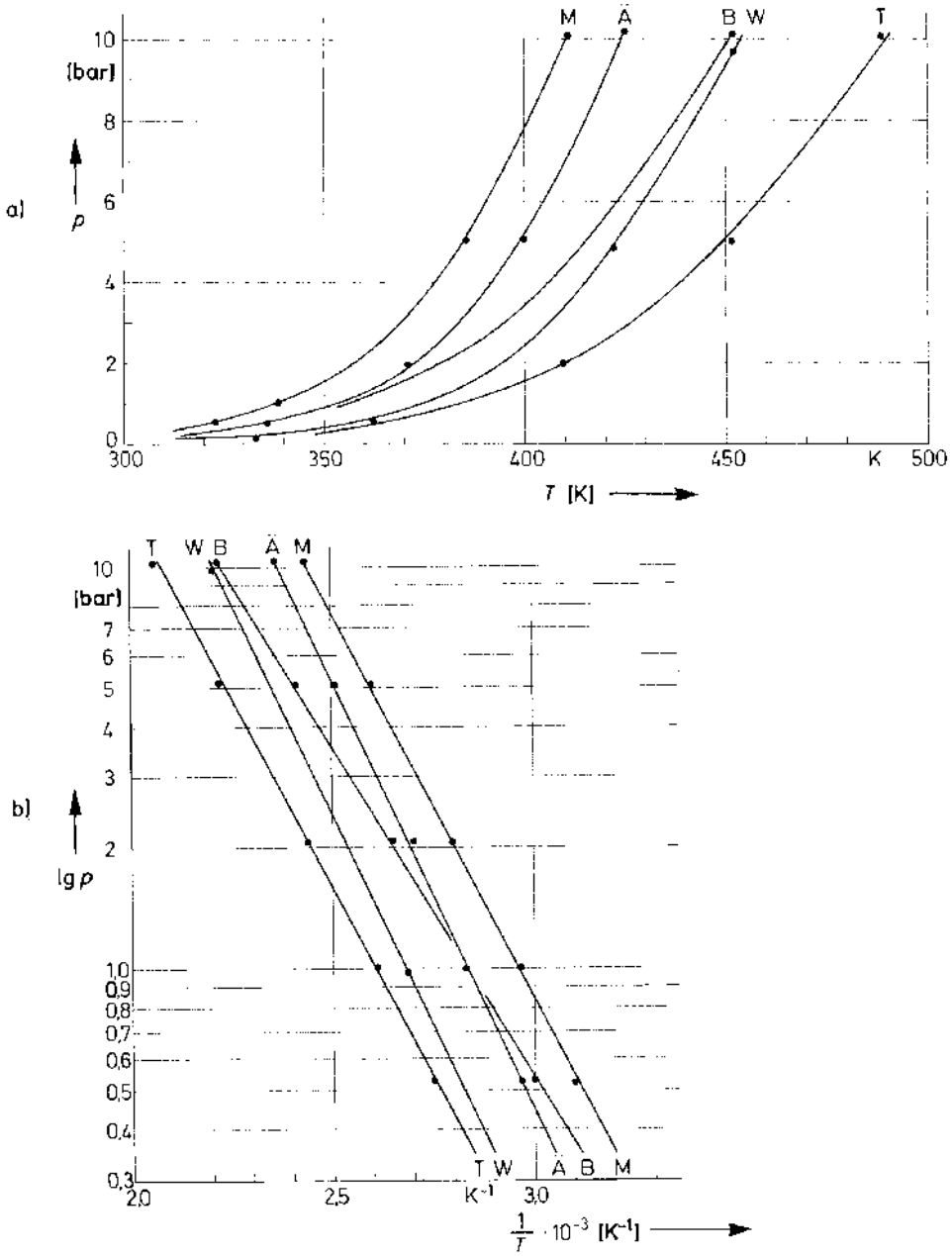


Abb. 1-16. Dampfdruckkurven einiger Substanzen
a) p, T-Diagramm,
b) lg$p$, $1/T$-Diagramm
M Methanol,
W Wasser,
T Toluol,
Ä Ethanol
B Benzol.

Tab. 1-8. Antoine-Parameter für einige ausgewählte Stoffe*) [1.118 bis 1.120].

Stoff	Temperaturbereich °C	A	B	C
Aceton	−13–55	7,24208	1210,595	229,664
	57–205	7,75624	1566,690	273,419
Ethanol	20–93	8,23714	1592,864	226,184
Ethylenchlorid	−31–99	7,15024	1271,254	222,927
Ameisensäure	36–108	7,06953	1295,260	218,000
Ammoniak		7,67960	1002,711	247,885
Benzol	8–80	7,00481	1196,760	219,161
n-Butanol	− 1–118	7,96294	1558,190	196,881
	89–126	7,48860	1305,198	173,427
i-Butanol	72–107	7,32625	1157,000	168,270
Chloroform	−10–60	7,07959	1170,966	226,232
Essigsäure	17–118	7,68454	1644,048	233,524
Essigsäureanhydrid	2–140	7,81795	1781,290	230,395
Essigsäurebutylester	60–126	7,25206	1430,418	210,745
Essigsäureethylester	16–76	7,22673	1244,951	217,881
Furfural	19–162	8,52694	2338,490	261,638
n-Heptan	− 3–127	7,01880	1264,370	216,640
n-Hexan	−25–92	7,00270	1171,530	224,366
p-Kresol	53–202	7,22262	1526,210	160,168
Methanol	15–84	8,20591	1582,271	239,726
	25–56	7,89373	1408,360	223,600
Methylcyclohexan	−36–102	6,96394	1278,570	222,168
n-Octan	−14–126	7,05636	1358,800	209,855
i-Octan	24–100	6,92798	1252,590	220,119
n-Pentan	−50–58	7,00126	1075,780	233,205
Phenol	63–182	7,05545	1382,650	159,493
Propan		6,95467	813,200	248,000
i-Propanol	−26–83	9,00323	2010,330	252,636
Sauerstoff		7,11477	370,757	273,200
Schwefelkohlenstoff	4–80	7,06773	1169,110	241,593
Stickstoff		6,99100	308,365	273,200
Tetrachlorkohlenstoff	−20–77	6,96577	1177,910	220,576
	−14–77	7,00420	1212,021	226,409
Toluol	−27–111	7,07581	1342,310	219,187
Trichlorethylen	17–86	6,64321	1018,603	192,731
Wasser	1–100	8,19625	1730,630	233,426

*) Der Druck p ist in Gl. 1–78 in mbar, die Temperatur ϑ in °C einzusetzen.

Basierend auf der als Gl. 1-45 formulierten Bedingung für das Gleichgewicht zweier Phasen oder aus Gl. 1-49 abgeleitet lautet die Grundgleichung zum Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase allgemein

$$y_i \cdot p \cdot \exp\left[\frac{1}{\overline{R} \cdot T} \int_0^p \left(\overline{V}_{i,\,G} - \frac{\overline{R}T}{p}\right) \cdot dp\right] = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i \cdot \exp\left[\frac{1}{\overline{R} \cdot T} \cdot \int_{p0i}^p \overline{V}_{i,\,L} \cdot dp\right] \quad (1\text{-}80)$$

Hierin bedeuten:

- y_i Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase,
- p Gesamtdruck des Gleichgewichtssystems,
- T Temperatur des Gleichgewichtssystems,
- $\overline{R}$ universelle Gaskonstante,
- $\overline{V}_{i,\,\mathrm{G}}$ partielles molares Volumen der Komponente i in der Gasphase bei Druck p und Temperatur T,
- γ_i Aktivitätskoeffizient von i in der Flüssigphase (s. hierzu Gl. 1-31),
- x_i Stoffmengenanteil der Komponente i in der Flüssigphase,
- $\overline{V}_{i,\,\mathrm{L}}$ molares Volumen der flüssigen Komponente i bei der Temperatur T und dem Sattdampfdruck p_{0i},
- f_i Fugazität der reinen Komponente i bei der Temperatur T und ihrem zu T gehörenden Sattdampfdruck p_{0i}.

Der von Lewis eingeführte Begriff *Fugazität* f_i ist definiert durch das chemische Potential eines realen Gases

$$\overline{\mu}_i = \overline{\mu}_{0i} + \overline{R}\,T \ln f_i\,. \tag{1-81}$$

Die Fugazität stellt also gegenüber dem Idealgasdruck p_i einen „korrigierten Druck" f_i des realen Gases i dar, wobei gilt

$$\lim_{p_i \to 0} \frac{f_i}{p_i} = 1\,. \tag{1-82}$$

Auf die Ableitung und Diskussion von Gl. 1-80 soll hier nicht eingegangen werden; hierzu sei auf die Spezialliteratur verwiesen [0.12, 1.58]. Gl. 1-80 gilt allgemein. Sie muß dann angewendet werden, wenn das Realverhalten von Gas- und Flüssigphase zu berücksichtigen ist.

Faßt man den Druckeinfluß auf Gas- und Flüssigphaseneigenschaften zusammen, so erhält man für den „korrigierten Dampfdruck" p^*_{0i}

$$p^*_{0i} = f_i \cdot \exp\left[\int_{p0i}^{p} \overline{V}_{i,\,\mathrm{L}}\,\mathrm{d}p\right] \cdot \tag{1-83}$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{1}{\overline{R}\cdot T}\int_0^p \left(\overline{V}_{i,\,\mathrm{G}} - \frac{\overline{R}T}{p}\right)\cdot \mathrm{d}p\right].$$

Aus Gl. 1-80 wird dann

$$y_i \cdot p = \gamma_i \cdot x_i \cdot p^*_{0i}\,. \tag{1-84}$$

Vorausberechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten

Zur verfahrenstechnischen Auslegung von Destillier- und Absorptionsapparaten benötigt man den Gleichgewichtszusammenhang $y_i(x_i)$ entweder analytisch geschlossen oder zumindest als Gleichgewichtskurve. Es ist nach Gl. 1-80 also notwendig, die Fugazitäten oder Fugazitätskoeffizienten und die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Phasenzusammensetzung vorauszuberechnen oder experimentell zu ermitteln.

Die Berechnung der Fugazität kann mittels

$$\ln\frac{f}{p} = \frac{1}{\overline{R}\cdot T}\int_0^p \left(\overline{V} - \frac{\overline{R}\cdot T}{p}\right)\cdot \mathrm{d}p \tag{1-85}$$

erfolgen. Dazu muß zunächst mit einer passenden thermischen Zustandsgleichung $\overline{V}(p, T)$ das Gasvolumen $\overline{V}$ bestimmt werden. Danach kann die Integration gemäß Gl. 1-85 vollzogen werden. In Tab. 1-9 sind, ausgewählt aus zahlreichen Veröffentlichungen, einige gut brauchbare thermische Zustandsgleichungen für Reingase und Gasgemische als Literaturzitate zusammengestellt.

Die Abhängigkeit der freien Mischungsenthalpie von den Aktivitätskoeffizienten der Gemischkomponenten ist Grundlage für die meisten Ansätze zur *Berechnung von Aktivitätskoeffizienten*. Beim Mischen zweier reiner Flüssigkeiten tritt eine Entropiezunahme ΔS_M, eine positive und/oder negative Enthalpieänderung („Mischungswärme") ΔH_M und eine Abnahme der freien Enthalpie, die *freie Mischungsenthalpie* ΔG_M auf. Dabei ist

$$\Delta H_\mathrm{M} = \Delta G_\mathrm{M} + T\cdot \Delta S_\mathrm{M}\,. \tag{1-86}$$

Die freie Mischungsenthalpie $\Delta\overline{g}_\mathrm{M}$, bezogen auf ein kmol Mischung, ergibt sich zu

$$\begin{aligned}\Delta\overline{g}_\mathrm{M} &= \overline{R}\cdot T\cdot \sum_i x_i \ln a_i = \\ &= \overline{R}\cdot T\cdot \sum_i x_i \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i)\,.\end{aligned} \tag{1-87}$$

Tab. 1-9. Ansätze zur Berechnung der p, V, T-Daten realer Gase und Gasgemische*).

Bezeichnung des Ansatzes	Charakterisierende Bemerkungen	Literatur
Benedict, Webb, Rubin-Ansatz („BWR-Gleichung")	Gleichung mit 8 gemischkonzentrationsabhängigen Konstanten, ursprünglich entwickelt für leichte Kohlenwasserstoffe, modifiziert und Gültigkeitsbereich erweitert	BENEDICT, M., WEBB, G. B. RUBIN, L. C., *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 334. BENDER, E., *Habilitationsschrift,* Ruhruniversität Bochum. ORYE, R. V., *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* **8** (1969) 4, 579.
Redlich-Kwong-Ansatz	Gleichung mit 2 über die kritischen Daten bestimmbaren Konstanten, vielfach erweitert und verbessert	REDLICH, O., und KWONG, J., *Chem. Rev.* **44** (1949) 223.
Virial-Gleichung Wohl-Ansatz	Korrelation für zweiten Virialkoeffizienten	WOHL, K., *Z. Phys. Chem.* **2** (1929) 77.
Prausnitz, Gunn-Ansatz	Korrelation für zweiten Virialkoeffizienten	PRAUSNITZ, J. M., und GUNN, R. D., *AIChE. J.* **4** (1958) 430.

*) Weitere Ansätze in [1.70, 1.144].

Hieraus folgt weiter

$$\Delta\overline{g}_{\mathrm{M}} = \overline{R}\cdot T\cdot \sum_i x_i\cdot \ln x_i + \\ + \overline{R}\cdot T\cdot \sum_i x_i\cdot \ln \gamma_i\,. \qquad (1\text{-}88)$$

Der erste Summand in Gl. 1-88 ist die freie Mischungsenthalpie, die beim Mischen von sich ideal verhaltenden Flüssigkeiten auftritt. Der zweite Summand ist die freie *Überschußenthalpie* $\Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}}$ als Zusatzglied. Die Überschußenthalpie berücksichtigt das Realverhalten der Gemischkomponenten in der Mischung.

$$\Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}} = \overline{R}\cdot T\sum_i x_i\cdot \ln \gamma_i\,. \qquad (1\text{-}89)$$

Die Aktivitätskoeffizienten können nun aus der Überschußenthalpie durch partielles Differenzieren nach den Stoffmengenanteilen der Komponenten gewonnen werden

$$\overline{R}\cdot T\cdot \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}}}{\partial x_i}\right)_{T,\,p,\,x_{j\neq i}}\,. \qquad (1\text{-}90)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 der Komponenten 1 und 2 eines Zweistoffgemischs ergeben sich beispielsweise

$$\overline{R}\cdot T\cdot \ln \gamma_1 = \Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}} + (1-x)\cdot\left(\frac{\partial \Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}}}{\partial x}\right)_{T,\,p} \qquad (1\text{-}91)$$

und

$$\overline{R}\cdot T\cdot \ln \gamma_2 = \Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}} - x\cdot\left(\frac{\partial \Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}}}{\partial x}\right)_{T,\,p}\,. \qquad (1\text{-}92)$$

Berechnungsansätze für $\Delta\overline{g}_{\mathrm{ME}}$ führen zusammen mit den Gl. 1-90 bzw. 1-91 und 1-92 zu den Methoden von VAN LAAR, MARGULES, WOHL, REDLICH-KISTER, WILSON und PRAUSNITZ zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten.

Tab. 1-10 stellt einige ausgewählte, anhand vieler Stoffsysteme getestete Ansätze zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten in Form von Literaturzitaten mit charakterisierenden Hinweisen für den praktischen Gebrauch vor.

Für alle dort genannten Vorausberechnungsmethoden benötigt man nicht nur bestimmte Daten der reinen Stoffe, sondern zumeist auch Gemischdaten, wie einen oder mehrere Punkte der Gleichgewichtskurven binärer Basissysteme, die experimentell bestimmt werden müssen.

Tab. 1-10. Ansätze zur Vorausberechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten [1.70, 1.71].

Bezeichnung des Ansatzes	Charakterisierende Hinweise	Literatur
Ansatz von WOHL (VAN LAAR, MARGULES, SCATCHARD-HAMER)	Effektivvolumenbruch-Polynomansatz für Exzeß-Gibbs-Energie, Wechselwirkungsparameter, relativ einfach zu handhaben	WOHL, K., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **42** (1946) 215 [1.13].
erweiterter van Laar-Ansatz	für nicht polare Binärsysteme im Bereich großer Verdünnung bis zum kritischen Gebiet	MUIRBROOK, N. K., *Dissertation*, Univ. of California, Berkeley (1964). CHUEH, P. L., und PRAUSNITZ, J. M., *Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria*. Prentice Hall Inc., 1968.
Scatchard-Hildebrand-Gleichung, Chao-Seader-Methode	Löslichkeitsparameter und partielles molares Volumen auf 25 °C bezogen, gut geeignet für Kohlenwasserstoff-Systeme	CHAO, K. C., und SEADER, J. D., *AIChE. J.* **7** (1961) 4, 598.
Wilson-Gleichung	Wechselwirkungsansatz für Exzeß-Gibbs-Energie, gut geeignet für Systeme mit völliger Mischbarkeit, bei beschränkter Mischbarkeit nicht anwendbar, auch bei Mehrkomponentensystemen gut zu handhaben, da nur Binärparameter benutzt werden; nur bei kleinen und mittleren Drücken anwendbar	WILSON, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 127.
NRTL-Gleichung *(non random two liquids)*	Ansatz auf Basis der Wilson-Gleichung mit Nonrandomness-Parameter mit dem Vorteil der Anwendbarkeit auch auf beschränkt mischbare und stark nicht ideale Systeme, Verwendung von Binärparametern bei der Berechnung von Mehrstoffdaten, nur bei kleinen und mittleren Drücken anwendbar	RENON, H., und PRAUSNITZ, J. M., *AIChE. J.* **14** (1968) 135. RENON, H., und PRAUSNITZ, J. M., *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* **8** (1969) 3, 413.
Uniquac-Gleichung *(universal quasi chemical)*	Ansatz nach dem Prinzip der lokalen Zusammensetzung wie Wilson- und NRTL-Gleichung, die als Sonderfall enthalten sind, Beschreibung auch stark realer Flüssigphasen, nur für kleine und mittlere Drücke anwendbar	GMEHLING, J., ANDERSON, T. F., und PRAUSNITZ, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fund.* **17** (1978) 269.
Unifac-Gleichung *(uniquac functional group activity coefficient)*	Methode der Gruppenbeiträge, Berechnung des Wechselwirkungsanteils im Aktivitätskoeffizienten über Wechselwirkungsparameter für Strukturgruppen, nur für kleine und mittlere Drücke geeignet	FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., und RASMUSSEN, P., *Vapor-Liquid Equilibria using Unifac*. Elsevier Publ. 1977.

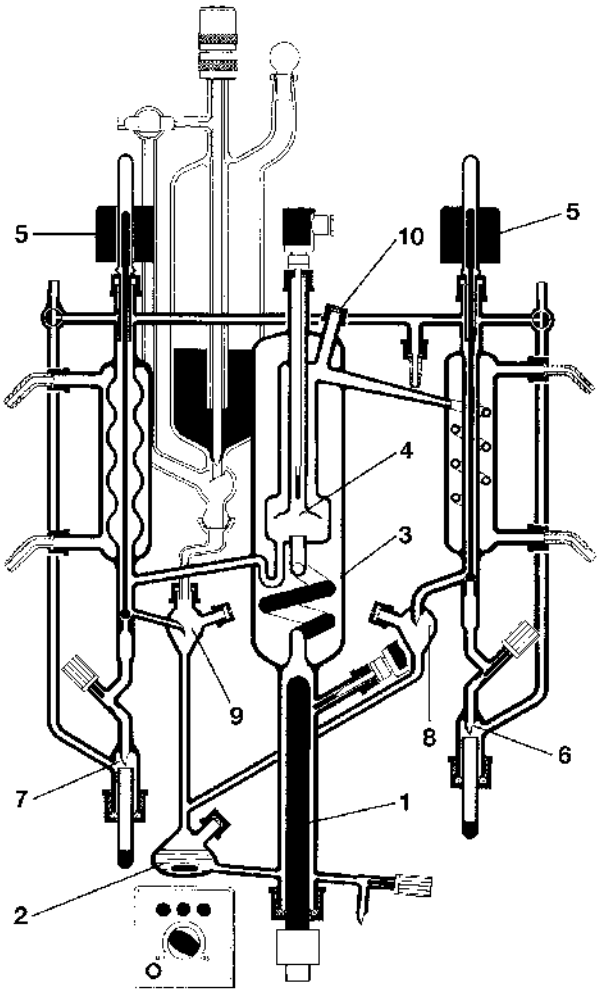


Abb. 1-17. LABODEST-Apparatur zur Aufnahme des Phasengleichgewichts Dampf-Flüssigkeit *(LABODEST-apparatus for the determination of vapour-liquid equilibria)*[*].

1 Durchlaufverdampfer mit elektrischem Tauchheizkörper *(flow evaporator with electrical immersion heater)*,
2 Phasenmischkammer zur Gleichgewichtseinstellung *(phase mixing chamber, equilibrium adjustment)*,
3 Phasenkontaktzone *(phase contact path)*,
4 Phasentrennkammer *(phase separation chamber)*,
5 Magnetventile zur Probenentnahme *(solenoid valves for the sample take-off)*,
6 Probenentnahme Dampfphase *(sample take-off, vapour phase)*,
7 Probenentnahme Flüssigphase *(sample take-off, liquid phase)*,
8, 9 Probenentnahme aus den Zirkulationsströmen *(sample take-off, circulation streams)*,
10 Gasförmige Probenentnahme, Dampfphase, z. B. bei Systemen mit Mischungslücke *(gaseous sampling of vapour phase e. g. in case of systems with miscibility gaps)*.

Vakuum-, Normal- und Überdruckbetrieb bis zu Temperaturen von ca. 250 °C.

[*] Darstellung nach Unterlagen der Fa. FISCHER technology, Bonn [1.61].

Experimentelle Ermittlung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten

Das Grundprinzip bei der experimentellen Ermittlung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten ist folgendes:

Eine Probe des im Phasengleichgewicht mit einem Flüssigkeitsgemisch bekannter Zusammensetzung stehenden Dampfgemischs wird abgeteilt und analysiert, wobei je nach Arbeitsweise Gleichgewichtsdaten für konstante Temperatur oder für konstanten Druck erhalten werden.

Die übliche Arbeitstechnik hierbei wird von HALA und PICK et al. ausführlich beschrieben [1.58, 1.59]. Abb. 1-17 zeigt als Beispiel eine Apparatur zur Aufnahme von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten nach FISCHER [1.61].

Konsistenzprüfung von Gleichgewichtsdaten

Zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz, der thermodynamischen Widerspruchsfreiheit experimentell ermittelter oder vorausberechneter Gleichgewichtsdaten, sind zahlreiche Prüfmethoden und Konsistenzkriterien veröffentlicht worden (siehe z. B. [1.62 bis 1.66]).

Im folgenden soll eine besonders einfache Konsistenzprüfmethode für Binärsysteme als Beispiel behandelt werden:

Aus den Gl. 1-21 bis 1-26 folgt für konstante Temperatur

$$\sum_i \left(x_i \cdot \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_T = 0 . \qquad (1\text{-}93)$$

Hieraus ergibt sich für ein binäres Gemisch eine speziell vereinfachte Form der Gibbs-Duhemschen Gleichung

$$x_1 \cdot \frac{\mathrm{d}\lg \gamma_1}{\mathrm{d}x_1} + (1 - x_1) \cdot \frac{\mathrm{d}\lg \gamma_2}{\mathrm{d}x_1} = 0 . \qquad (1\text{-}94)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich für die Auftragung der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten über dem Stoffmengenanteil der Komponente 1 des Gemischs, also für die lg $\gamma_1(x_1)$- und lg $\gamma_2(x_1)$-Kurven folgende Forderungen ableiten:

- die Kurven müssen stets über den ganzen Konzentrationsbereich entgegengesetzte Neigung haben,
- an der Stelle $x_1 = 0{,}5$ müssen die Neigungen der Kurven entgegengesetzt gleich sein,
- wenn die Kurven kein Maximum oder Minimum aufweisen, müssen die γ-Werte alle größer oder alle kleiner als 1 sein (alle Punkte beider lg $\gamma(x_1)$-Kurven müssen auf der gleichen Seite der lg $\gamma = 0$-Linie liegen),
- die Fläche unter der lg $(\gamma_1/\gamma_2)(x_1)$-Kurve muß 0 sein

$$\int_0^1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}(x_1) \cdot \mathrm{d}x_1 = 0 . \qquad (1\text{-}95)$$

Abb. 1-18 zeigt die Anwendung dieser Konsistenzprüfungsmethode auf das Binärgemisch Azeton-Trichlormethan. Die Gleichgewichtsdaten wurden vom DECHEMA-Stoffdaten-Dienst zur Verfügung gestellt. Sie wurden nach der Van-Laar-Methode mit Hilfe des Uhde-Stoffdatencompilers berechnet.

Für den Ingenieur ist in der Praxis der Nachweis von veröffentlichten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten von besonderem Interesse. In [1.67 bis 1.70] und [1.72 bis 1.85] sind daher einige Standardwerke, Datensammlungen und Bibliographien aufgelistet. Besonders sei dabei auf eine Reihe *Dampf-Flüssigkeits-Datensammlung* von GMEHLING et al. hingewiesen, die von der DECHEMA herausgegeben wird [1.72].

Tab. 1-11 zeigt ein Beispiel aus dieser Datensammlung.

Stoffeigenschaften von Testgemischen für die Destillation werden z. B. in [1.123, 1.124] nachgewiesen.

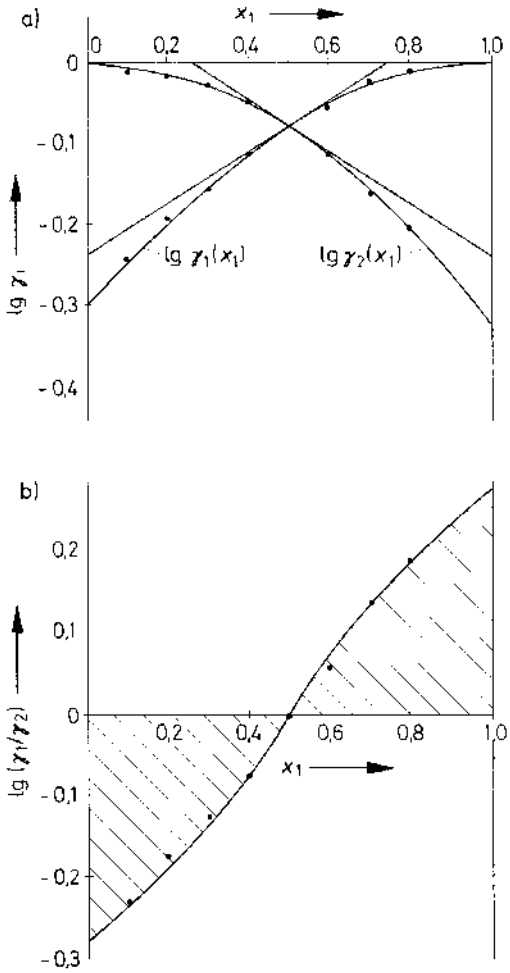


Abb. 1-18. Zur Konsistenzprüfung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten des Systems Azeton-Trichlormethan (1,013 bar).
a) lg γ_i, x_1-Diagramm zur Überprüfung von Gl. 1-94,
b) lg (γ_1/γ_2), x_1-Diagramm zur Überprüfung von Gl. 1-95, 1 Azeton, 2 Trichlormethan.

Ideale und reale Gemische

Je nach ihrer Mischbarkeit miteinander und den bei ihrem Zusammenmischen resultierenden Effekten (Volumenkontraktion, Volumendilatation, Mischungswärme) unterscheidet man zwischen Flüssigkeitsgemischen mit idealem und realem Gemischverhalten; man unterscheidet *ideale* und *reale* Mischungen.

Im Falle idealer Mischungen sind die Mischungskomponenten in jedem Verhältnis ineinander löslich. Die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Molekülen sind ebenso groß wie jene zwischen gleichartigen. Volumeneffekte und Mischungswärmen treten beim Zusammenmischen der Komponenten daher nicht auf.

Idealverhalten wird in der Praxis nur angenähert angetroffen, zum Beispiel bei Mischungen von Stoffen mit isotopen Atomen, von optischen Antipoden, von Stereoisomeren, von Strukturisomeren und von Nachbarn in homologen Reihen.

Für ideale Gemische folgt aus Gl. 1-84 das *Raoultsche Gesetz*

$$y_i \cdot p = p_i = p_{0,i} \cdot x_i \qquad (1\text{-}96)$$

das heißt: der Partialdruck p_i einer Komponente i in der Dampfphase ist bei eingestelltem Phasengleichgewicht proportional ihrem Stoffmengenanteil x_i in der Flüssigphase mit ihrem auf die Gleichgewichtstemperatur bezogenen Sattdampfdruck $p_{0,i}$ als Proportionalitätsfaktor.

Im Falle realer Gemische sind die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Molekülen verschieden von jenen zwischen gleichartigen.

Sind zum Beispiel die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Molekülen kleiner als die zwischen gleichartigen, so werden die Moleküle in der Mischung weniger stark festgehalten als innerhalb der reinen Flüssigkeiten. Hieraus resultieren Volumendilatation beim Mischen, Dampfdruckerhöhung und damit eine positive Abweichung vom Raoultschen Gesetz und Endothermie. Die positive Abweichung vom Raoultschen Gesetz kann

bis zu der Ausbildung eines ausgeprägten Dampfdruckmaximums ≙ Siedepunktsminimum führen (Beispiel: Gemisch Ethanol – Wasser).

Sind die Anziehungskräfte zwischen ungleichartigen Molekülen größer als jene zwischen gleichartigen, werden die Moleküle in der Mischung stärker festgehalten als in den reinen Flüssigkeiten. Hier treten Volumenkontraktion und Exothermie beim Mischvorgang auf und eine negative Abweichung vom Raoultschen Gesetz. Diese negative Abweichung kann bis zur Ausbildung eines Dampfdruckminimums ≙ Siedepunktmaximums führen (Beispiel: Gemisch Salpetersäure – Wasser).

In Tab. 1-12 sind verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Phasengleichgewichts Flüssigphase – Dampfphase beziehungsweise Gasphase zusammengestellt.

Für den bei den Destillationsverfahren zumeist gewählten Bereich des Arbeitsdrucks ($\approx$ 0,05 bis $\approx$ 5 bar) genügt es im allgemeinen, allein das Realverhalten der Flüssigphase zu berücksichtigen und für die Dampfphase Idealverhalten anzunehmen. Bei der Gasabsorption, die oft unter beträchtlichem Überdruck durchgeführt wird, muß dagegen meist das Realverhalten der Gasphase mitberücksichtigt werden.

Darstellung des Phasengleichgewichts Dampfphase – Flüssigphase für binäre Gemische

Für die grafische Darstellung des Phasengleichgewichts Dampf – Flüssigkeit binärer Gemische sind drei Diagramme von besonderer praktischer Bedeutung: das Druckdiagramm, das Siedediagramm und das Gleichgewichtsdiagramm.

Druckdiagramm: Im Druckdiagramm sind die Partialdrücke der beiden Gemischkomponenten p_1 und p_2 in der Dampfphase und der für Flüssigphase und Dampfphase gleiche Gesamtdruck p bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigphase dargestellt.

Siedediagramm: Im Siedediagramm sind für konstanten Druck *Siedelinie* und *Taulinie* dargestellt. Die Siedelinie $\vartheta(x)$ verbindet die Siedetemperaturen des Flüssigkeitsgemischs in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung. Die Taulinie $\vartheta(y)$ verbindet die Kondensationstemperaturen des Sattdampfgemischs in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung.

Gleichgewichtsdiagramm: Im Gleichgewichtsdiagramm ist für den Fall konstanten Arbeitsdrucks die Gleichgewichtszusammensetzung der Dampfphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigphase dargestellt.

In Abb. 1-19 sind diese drei Diagramme für ein ideales Binärgemisch wiedergegeben (Beispiel: nahezu ideales Binärsystem Benzol – Toluol). Das Druckdiagramm eines idealen Gemischs ist geprägt durch die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes; die Partialdrucklinien $p_1(x_1)$ und $p_2(x_2)$ und die Gesamtdrucklinie $p(x_1)$ sind Geraden.

Siedelinie und Taulinie für ein ideales Gemisch lassen sich bei vorgegebenem Gesamtdruck p mit den beiden Daltonschen Gleichungen

$$p = \sum_i p_i \tag{1-97}$$

und

$$p_i = y_i \cdot p \tag{1-98}$$

und dem Raoultschen Gesetz ableiten. Für die Gleichung der Siedelinie erhält man

$$x_1(\vartheta, p) = \frac{p - p_{0,2}(\vartheta)}{p_{0,1}(\vartheta) - p_{0,2}(\vartheta)}. \tag{1-99}$$

Als Gleichung der Taulinie ergibt sich

$$y_1(\vartheta, p) = \frac{p_{0,1}(\vartheta) \cdot [p - p_{0,2}(\vartheta)]}{p \cdot [p_{0,1}(\vartheta) - p_{0,2}(\vartheta)]}. \tag{1-100}$$

Siede- und Taulinie lassen sich schrittweise für angenommene Temperaturen ϑ festlegen. $p_{0,1}$ und $p_{0,2}$ sind die zu ϑ genommenen Sattdampfdrücke der reinen Komponenten 1 und 2.

Tab. 1-11. Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten des Binärsystems Ethanol/Wasser [1.72].

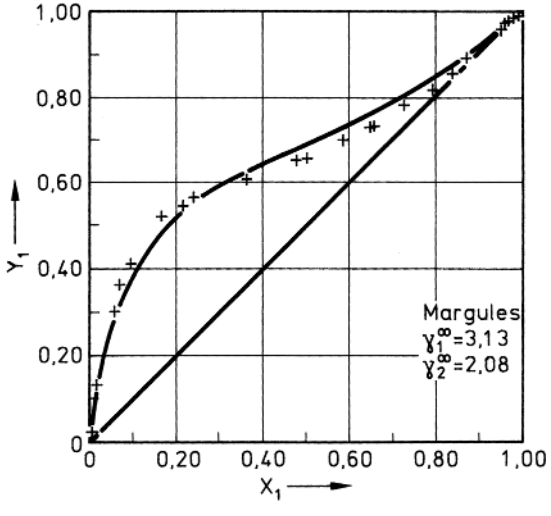
(1)	ETHANOL	C_2H_6O
(2)	WATER	H_2O

+++++ ANTOINE CONSTANTS				REGION +++++		CONSISTENCY
(1)	8.11220	1592.864	226.184	20– 93 C	METHOD 1	–
(2)	8.07131	1730.630	233.426	1–100 C	METHOD 2	+

PRESSURE = 95.00 MM HG (0.127 BAR)

LIT: BEEBE A.H., COULTER K.E., LINDSAY R.A., BAKER E.M.
IND. ENG. CHEM. 34, 1501 (1942).

CONSTANTS:	A 12	A 21	ALPHA 12
MARGULES	1.1410	0.7326	
VAN LAAR	1.1310	0.7809	
WILSON	– 84.5426	813.0402	
NRTL	–645.3137	1447.1587	0.1106
UNIQUAC	343.3210	–175.9720	



Tab 1-11. (Fortsetzung)

EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
50.60	0.0035	0.0205	0.46	–0.0049	0.46	–0.0046	0.46	–0.0046	0.46	–0.0046	0.49	–0.0060
50.30	0.0045	0.0275	0.29	–0.0049	0.28	–0.0045	0.28	–0.0044	0.28	–0.0045	0.32	–0.0063
48.10	0.0175	0.1315	–0.43	0.0189	–0.46	0.0202	–0.47	0.0207	–0.45	0.0198	–0.35	0.0158
45.10	0.0585	0.3050	0.01	0.0227	–0.08	0.0262	–0.13	0.0285	–0.02	0.0240	0.02	0.0233
43.10	0.0680	0.3615	–1.39	0.0513	–1.49	0.0552	–1.55	0.0580	–1.42	0.0527	–1.41	0.0533
41.70	0.0935	0.4110	–1.41	0.0393	–1.53	0.0438	–1.62	0.0475	–1.44	0.0408	–1.51	0.0446
40.50	0.1650	0.5200	0.01	0.0375	–0.15	0.0420	–0.27	0.0468	–0.03	0.0396	–0.28	0.0484
40.00	0.2125	0.5455	0.64	0.0160	0.48	0.0197	0.36	0.0243	0.59	0.0183	0.29	0.0278
39.30	0.2410	0.5675	0.48	0.0154	0.33	0.0184	0.21	0.0228	0.43	0.0177	0.12	0.0269
37.50	0.3615	0.6060	0.28	–0.0178	0.21	–0.0182	0.14	–0.0160	0.26	–0.0164	–0.02	–0.0116
35.90	0.4740	0.6505	–0.31	–0.0262	–0.32	–0.0295	–0.35	–0.0291	–0.30	–0.0262	–0.51	–0.0264
36.20	0.4985	0.6555	0.18	–0.0324	0.18	–0.0361	0.16	–0.0360	0.19	–0.0327	0.00	–0.0338
37.20	0.5815	0.6970	1.75	–0.0298	1.79	–0.0343	1.80	–0.0350	1.79	–0.0309	1.65	–0.0345
36.50	0.6460	0.7290	1.46	–0.0303	1.51	–0.0346	1.53	–0.0354	1.50	–0.0315	1.39	–0.0362
36.00	0.6540	0.7310	1.01	–0.0326	1.06	–0.0368	1.08	–0.0375	1.05	–0.0337	0.95	–0.0385
34.60	0.7230	0.7760	–0.01	–0.0258	0.05	–0.0290	0.08	–0.0295	0.04	–0.0268	–0.03	–0.0317
37.30	0.7900	0.8200	3.03	–0.0230	3.10	–0.0246	3.13	–0.0246	3.08	–0.0233	3.03	–0.0274
36.20	0.8370	0.8520	2.15	–0.0224	2.21	–0.0228	2.24	–0.0224	2.19	–0.0221	2.15	–0.0253
36.70	0.8731	0.8817	2.79	–0.0183	2.85	–0.0179	2.88	–0.0172	2.84	–0.0176	2.81	–0.0200
36.30	0.8830	0.8885	2.43	–0.0187	2.49	–0.0181	2.51	–0.0174	2.47	–0.0179	2.45	–0.0201
36.00	0.8880	0.8930	2.15	–0.0179	2.21	–0.0172	2.23	–0.0165	2.19	–0.0171	2.17	–0.0191
37.00	0.8973	0.9012	3.19	–0.0167	3.24	–0.0157	3.26	–0.0151	3.23	–0.0158	3.21	–0.0176
36.30	0.9489	0.9502	2.67	–0.0077	2.70	–0.0066	2.72	–0.0059	2.69	–0.0068	2.68	–0.0075
37.40	0.9707	0.9715	3.84	–0.0040	3.86	–0.0032	3.87	–0.0027	3.85	–0.0034	3.85	–0.0037
35.40	0.9825	0.9835	1.88	–0.0018	1.89	–0.0013	1.89	–0.0009	1.88	–0.0014	1.88	–0.0015
MEAN DEVIATION:			1.37	0.0214	1.40	0.0232	1.41	0.0240	1.39	0.0218	1.34	0.0243
MAX. DEVIATION:			3.84	0.0513	3.86	0.0552	3.87	0.0580	3.85	0.0527	3.85	0.0533

Tab. 1-12. Beziehungen für das Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase.

	Flüssigphase – Gasphase		
	ideal – ideal	real – ideal	real – real
Partialdruck p_i der Komponente i in der Dampfphase	$p_i = p_{0,i} \cdot x_i$ [1)]	$p_i = p_{0,i} \cdot \gamma_i \cdot x_i$	$p_i = p_{0,i}^* \cdot \gamma_i \cdot x_i$
Verteilungskoeffizient $K_i^* = y_i/x_i$	$K_i^* = \frac{p_{0,i}}{p}$	$K_i^* = \frac{p_{0,i}}{p} \cdot \gamma_i$	$K_i^* = \frac{p_{0,i}^*}{p} \cdot \gamma_i$
Relative Flüchtigkeit (Trennfaktor) $\alpha_{i,k}$	$\alpha_{i,k} = \frac{p_{0,i}}{p_{0,k}}$	$\alpha_{i,k} = \frac{\gamma_i \cdot p_{0,i}}{\gamma_k \cdot p_{0,k}}$	$\alpha_{i,k} = \frac{\gamma_i \cdot p_{0,i}^*}{\gamma_k \cdot p_{0,k}^*}$
Partialdruck p_i der überkritischen Komponente in der Gasphase	$p_i = H_i \cdot x_i$ [2)]	$p_i = H_i \cdot \gamma_i \cdot x_i$	$p_i = p_{0,i}^* \cdot \gamma_i \cdot x_i$

[1)] Raoultsches Gesetz, [2)] Henrysches Gesetz.

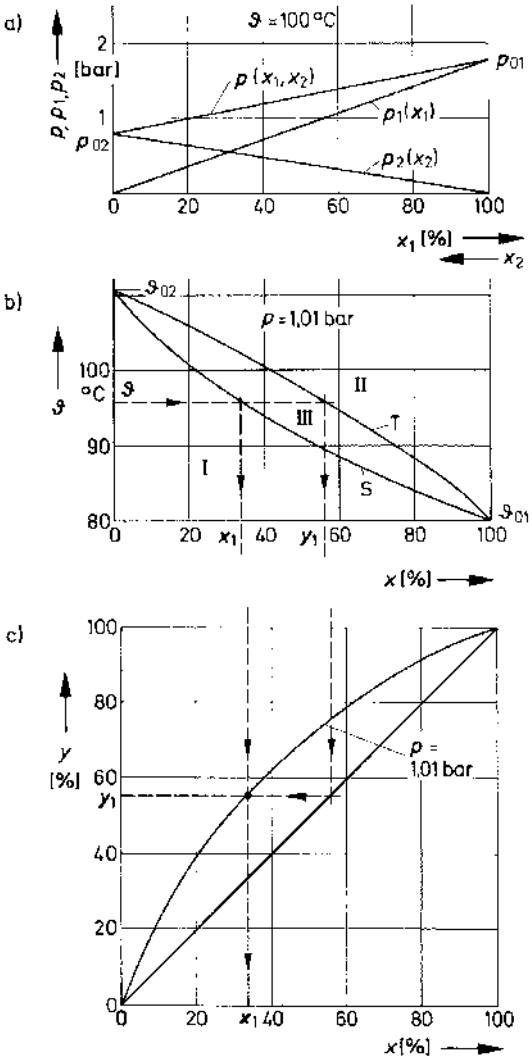


Abb. 1-19. Druckdiagramm. Siedediagramm und Gleichgewichtsdiagramm des nahezu idealen Gemischs Benzol-Toluol.

a) Druckdiagramm für eine Gemischsiedetemperatur von 100 °C,
   - $p_1(x_1), p_2(x_2)$ Partialdrucklinien für Benzol bzw. Toluol,
   - $p(x_1, x_2)$ Gesamtdrucklinie,
   - x_1 Stoffmengenanteil Benzol in der Flüssigphase,
   - x_2 Stoffmengenanteil Toluol in der Flüssigphase,

b) Siedediagramm für einen Gesamtdruck von 1,013 bar,
   - I Flüssigphasengebiet,
   - II Dampf- bzw. Gasphasengebiet,
   - III Zweiphasen-(Naßdampf-)Gebiet,
   - S Siedelinie,
   - T Taulinie,
   - ϑ Temperatur,

c) Gleichgewichtsdiagramm für den Gesamtdruck 1,013 bar,
   - y Stoffmengenanteil Benzol im Dampf,
   - x Stoffmengenanteil Benzol in der Flüssigphase,
   - –– Vorschrift für die Entwicklung des Gleichgewichtsdiagramms aus dem Siedediagramm.

Die Gleichgewichtskurve eines idealen Gemischs läßt sich ebenfalls aus den beiden Daltonschen Beziehungen und dem Raoultschen Gesetz ableiten zu

$$y_1 = \frac{p_{0,1} \cdot x_1}{p_{0,1} \cdot x_1 + p_{0,2} \cdot x_2}. \qquad (1\text{-}101)$$

Hieraus folgt mit der konzentrationsunabhängigen relativen Flüchtigkeit $\alpha_{1,2}$ (s. Abschn. 1.5)

$$\alpha_{1,2} = \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}} \qquad (1\text{-}102)$$

$$y_1 = \frac{\alpha_{1,2} \cdot x_1}{1 + x_1 \cdot (\alpha_{1,2} - 1)}. \qquad (1\text{-}103)$$

Die Gleichgewichtskurve läßt sich auch grafisch direkt aus dem Siedediagramm entwikkeln, entsprechend der Forderung für das thermische Gleichgewicht. Das in Abb. 1-19 gezeigte Entwicklungsverfahren ist allgemein gültig, also auch für reale Gemische.

Aus dem Gleichgewichtsdiagramm in Abb. 1-19 ist der Einfluß des als Arbeitsdruck bei der Destillation wählbaren Gesamtdrucks ersichtlich: bei Druckabsenkung steigt bei gleicher Flüssigkeitskonzentration x_1 die Dampfkonzentration y_1 an; die Trennung des Gemischs durch Destillation wird durch Druckabsenkung erleichtert.

Zur Beschreibung des Phasengleichgewichts realer Binärgemische müssen die in Tab. 1-12 angegebenen Gleichungen herangezogen werden.

Druckdiagramm, Siedediagramm, Gleichgewichtsdiagramm und weitere das Systemverhalten charakterisierende Auftragungen für reale Gemische mit positiver ($\gamma_i > 1$) und negativer ($\gamma_i < 1$) Abweichung vom Raoultschen Gesetz und damit vom Idealverhalten sind in Abb. 1-20 zusammengestellt und in den Bildunterschriften erläutert.

Abb. 1-21 enthält schematisch Druckdiagramm, Siedediagramm und Gleichgewichtsdiagramm von für die Trägerdampfdestillation wichtigen Binärsystemen mit Mischungslücke.

Azeotropie

Ein *azeotroper Punkt* ist durch folgende Bedingungen ausgezeichnet:

- Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen Dampf und Flüssigkeit ist gleich

$$x_{1,\,az} = y_{1,\,az},\ x_{2,\,az} = y_{2,\,az}. \qquad (1\text{-}104)$$

- Die relative Flüchtigkeit des azeotropen Gemischs $\alpha_{az} = 1$

$$\alpha_{az} = \left(\frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2}\right)_{az} = 1 \qquad (1\text{-}105)$$

woraus folgt

$$\ln \alpha_{az} = \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{az} + \ln \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}} = 0 \qquad (1\text{-}106)$$

(zum Verständnis der Gl. 1-105 und 1-106 s. Abschn. 1.5).

- Die isothermen Partialdruckkurven $p_1(x_1)$, $p_2(x_2)$, die isobaren Siede- und Taulinien $\vartheta(x_1), \vartheta(y_1)$ und die isobare Gleichgewichtskurve $y_1(x_1)$ weisen für das azeotrope Gemisch Extremwerte auf (Maximumsiedepunkt ≙ Minimumdampfdruck; Minimumsiedepunkt ≙ Maximumdampfdruck, s. Abb. 1-20).

Ein azeotropes konstantsiedendes Gemisch läßt sich durch einfache Destillation nicht zerlegen. Es ist deshalb notwendig, die Lage des azeotropen Punkts zu beeinflussen, um die Gemischzerlegung zu ermöglichen. Der azeotrope Punkt läßt sich durch folgende Maßnahmen verschieben oder ganz zum Verschwinden bringen:

- Man erhöht oder erniedrigt den Arbeitsdruck und kann damit den azeotropen Punkt zum Verschwinden bringen, wenn eine nur auf einen bestimmten Druckbereich beziehungsweise Temperaturbereich beschränkte Azeotropie vorliegt (s. hierzu Abb. 1-22).
- Man gibt eine dergestalt ausgewählte Zusatzkomponente zu dem ursprünglichen Binärgemisch, daß der azeotrope Punkt verschwindet (*Extraktive Destillation*, Abb. 1-23). Die Zusatzkomponente soll mit kei-

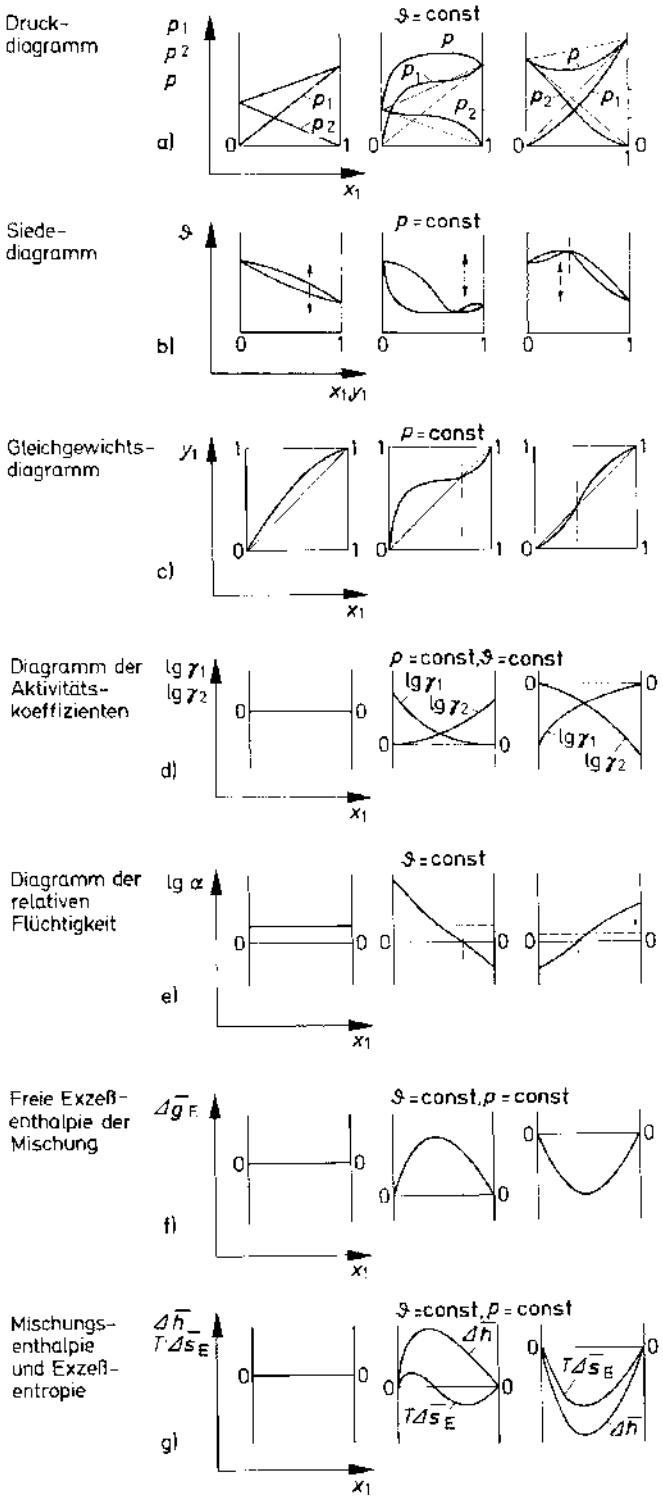


Abb. 1-20. Schematische Darstellung des Gleichgewichtsverhaltens und wichtiger thermodynamischer Funktionen für binäre Systeme (nach RÖCK [1.86]).

a) Druckdiagramm,
b) Siedediagramm,
c) Gleichgewichtsdiagramm,
d) Diagramm der Aktivitätskoeffizienten,
e) Diagramm der relativen Flüchtigkeit,
f) freie Exzeßenthalpie der Mischung,
g) Mischungsenthalpie und Exzeßentropie,

1. Spalte ideales Gemisch,
2. Spalte reales Gemisch mit positiver Abweichung vom Idealverhalten (z. B. Ethanol – Toluol),
3. Spalte reales Gemisch mit negativer Abweichung vom Idealverhalten (z. B. Azeton – Chloroform).

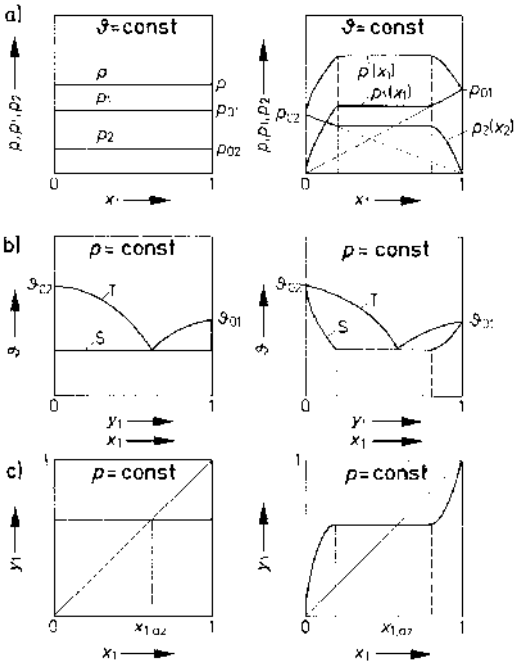


Abb. 1-21. Druckdiagramm (a), Siedediagramm (b) und Gleichgewichtsdiagramm (c) eines Binärsystems mit Mischungslücke über den gesamten Konzentrationsbereich (links) und eines Binärsystems mit begrenzter Mischungslücke (rechts).
$x_{1,\mathrm{az}}$ Azeotropkonzentration,
S Siedelinie,
T Taulinie.

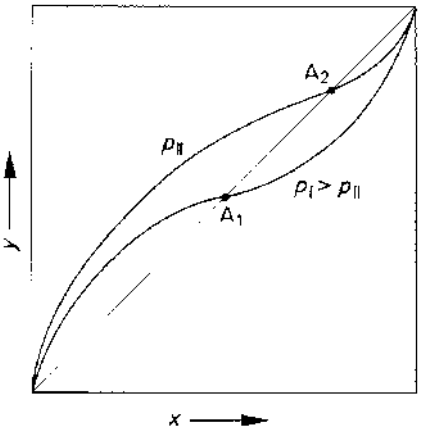


Abb. 1-22. Zur Beeinflussung des azeotropen Punkts durch den Arbeitsdruck, schematisch.
A_1 Azeotroper Punkt beim Arbeitsdruck p_I,
A_2 azeotroper Punkt beim Arbeitsdruck $p_{II} < p_I$.

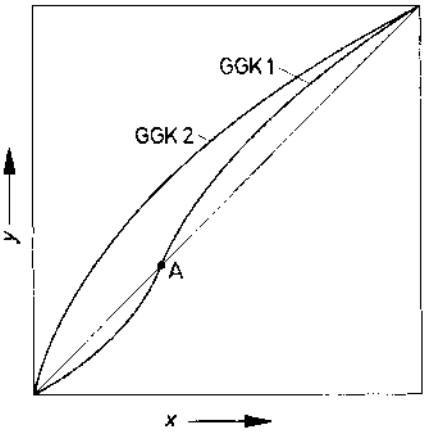


Abb. 1-23. Zur Beeinflussung des azeotropen Punkts durch einen Zusatzstoff bei der extraktiven Destillation, schematisch.
Beispielsystem: Azeton-Trichlormethan,
Zusatzstoff: Methylisobutylketon,
GGK 1 Gleichgewichtskurve ohne Zusatzstoff,
GGK 2 Gleichgewichtskurve mit Zusatzstoff.

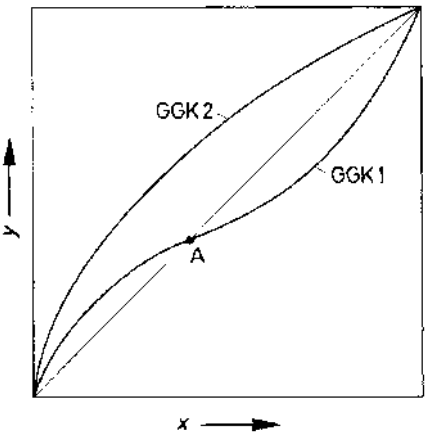


Abb. 1-24. Zur Beinflussung des azeotropen Punkts durch einen Zusatzstoff bei der azeotropen Destillation, schematisch.
Beispielsystem: Cyclohexan-Benzol,
Zusatzstoff: Ethylacetat,
GGK 1 Gleichgewichtskurve ohne Zusatzstoff,
GGK 2 Gleichgewichtskurve mit Zusatzstoff.

ner der beiden Binärgemischkomponenten einen azeotropen Punkt bilden. Sie muß also beträchtlich höher sieden als die höher siedende Gemischkomponente, und sie muß mit beiden Gemischkomponenten bei Arbeitsbedingungen mischbar sein.

- Man gibt eine ausgewählte Zusatzkomponente zu dem ursprünglichen Binärgemisch, die mit einer der beiden Gemischkomponenten ein tiefsiedendes Azeotropgemisch bildet, das durch Destillation abgetrennt werden kann (*Azeotrope Destillation*, Abb. 1-24). Die Zusatzkomponente soll im gleichen Temperaturbereich sieden wie die Binärgemischkomponenten, und sie soll bei Arbeitsbedingungen mit diesen mischbar sein.

Die Behandlung azeotroper Gemische sowie ihre Gleichgewichtsdaten werden in [1.141] dargestellt.

Koexistenz von Dampfphase und Flüssigphase in begrenztem Konzentrationsbereich

Bei hohen Arbeitsdrücken kann es bei der Destillation vorkommen, daß der kritische Druck der einen oder auch beider Gemischkomponenten überschritten wird. Flüssigphase und Dampfphase koexistieren dann nur noch in einem begrenzten Konzentrationsbereich, wie Abb. 1-25 zeigt.

Eine Gemischtrennung durch Destillation ist nur innerhalb des Bereichs koexistierender Phasen möglich. Diese wichtige Tatsache ist zu beachten, wenn es beispielsweise darum geht, Gasgemische unter hohem Druck zu kondensieren und durch Tieftemperaturdestillation zu zerlegen.

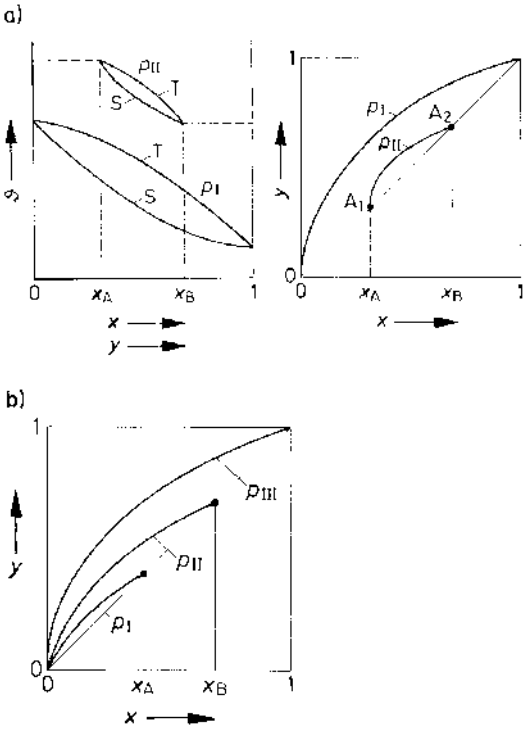


Abb. 1-25. Siedediagramm (a) und Gleichgewichtsdiagramm (b) eines Systems mit beschränktem Koexistenzbereich von Dampf- und Flüssigphase.
Beispielsystem: Kohlendioxid-Schwefeldioxid, schematisch [2.1].
S Siedelinie,
T Taulinie,
$p_I \approx 40$ bar,
$p_{II} \approx 91$ bar,
$p_{III} \approx 62$ bar,
$x_A \approx 33$ %,
$x_B \approx 72{,}5$ % Kohlendioxid
(bei diesem System fallen die Punkte A_1 und A_2 bei ≈ 96 bar zusammen, Siede- und Taulinie schließen dann kein Naßdampfgebiet mehr ein),
kritischer Druck von Kohlendioxid: 73,8 bar,
kritischer Druck von Schwefeldioxid: 78,6 bar.
x Stoffmengenanteil Kohlendioxid in der Flüssigphase,
y Stoffmengenanteil Kohlendioxid in der Dampfphase,
ϑ Temperatur.

Darstellung des Phasengleichgewichts Dampfphase – Flüssigphase für ternäre Gemische

Bei idealen Gemischen gelten für jede Komponente das Raoultsche und Daltonsche Gesetz, woraus folgt

$$y_i = \frac{p_{0,i}}{p} \cdot x_i \,. \tag{1-107}$$

Mit der Forderung $\Sigma y_i = 1$ für die Dampfphase erhält man eine Gleichung zur Bestimmung der Siedepunkte der Flüssigkeitsgemische mit drei Komponenten 1, 2, 3

$$x_1 \cdot \frac{p_{0,1}}{p} + x_2 \cdot \frac{p_{0,2}}{p} + x_3 \cdot \frac{p_{0,3}}{p} = 1 \,. \tag{1-108}$$

Mit der Forderung $\sum x_i = 1$ für die Flüssigphase gilt analog für die Bestimmung der Taupunkte der ternären Dampfgemische

$$y_1 \cdot \frac{p}{p_{0,1}} + y_2 \cdot \frac{p}{p_{0,2}} + y_3 \cdot \frac{p}{p_{0,3}} = 1 \,. \tag{1-109}$$

Zur Darstellung von Siedelinien und Taulinien ternärer Gemische bietet sich das in Abschn. 1.4.2.2 besprochene gleichseitige Dreieck an. Für jeweils konstante Temperaturen sind die Siedelinien und Taulinien gemäß den Gl. 1-108 und 1-109 Geraden in diesem gleichseitigen Dreieck *(Flüssigkeitsisotherme, Dampfisotherme)*. Ihr Verlauf kann dann auf einfache Art grafisch ermittelt werden, wenn die Siedediagramme der drei Binärpaare gegeben sind.

Hat man Siedelinien (Flüssigkeitsisothermen) und Taulinien (Dampfisothermen) ermittelt, so kann man mit Gl. 1-107 die zu einer bestimmten Flüssigkeitszusammensetzung gehörende Dampfzusammensetzung bei eingestelltem Phasengleichgewicht berechnen. Man kann so den Verlauf der *Gleichgewichtslinien* im Dreiecksdiagramm schrittweise festlegen.

Für reale Gemische sind die in Tab. 1-12 zusammengestellten Gleichungen sinngemäß anzuwenden. Die Flüssigkeitsisothermen und Dampfisothermen sind jetzt gekrümmte Linien im Dreiecksdiagramm. Die *Gleichgewichtslinien* oder *Gleichgewichtsdestillationslinien* verlaufen je nach Gemischverhalten in einem einzigen oder in zwei bzw. drei Destillationsfeldern [2.1, 1.122, 1.127].

Phasengleichgewicht Dampfphase – Flüssigphase bei Mehrstoffgemischen

Mit der in Gl. 1-46 definierten Gleichgewichtskonstanten (Verteilungskoeffizient) K_i^* gilt für ein Gemisch aus n Komponenten für die Berechnung der Siedepunkte

$$\sum_1^n x_i \cdot K_i^* = 1 \tag{1-110}$$

und entsprechend für die Berechnung der Taupunkte

$$\sum_1^n \frac{y_i}{K_i^*} = 1 \,. \tag{1-111}$$

(Die Gleichgewichtskonstante K_i^* ist mit Hilfe der in Tab. 1-12 dargestellten Gleichungen zu ermitteln. K_i^* ist im allgemeinen von Druck, Temperatur und Gemischzusammensetzung abhängig. Bei idealen Gemischen ist $K_i^* = p_{0,i}/p$, und die Gl. 1-110 und 1-111 stellen Erweiterungen der Gl. 1-108 und 1-109 dar.)

Siedepunkte und Taupunkte müssen jetzt iterativ bestimmt werden.

1.4.3.3 Henrysches Gesetz, Gaslöslichkeit

Bei der teilweisen Abtrennung einer Gaskomponente i (Absorptiv i) aus einem Gasgemisch durch selektive Absorption mit Hilfe eines flüssigen Lösungsmittels (Waschmittels, Absorbens), wird oftmals bei Betriebstemperaturen gearbeitet, die größer sind als die kritische Temperatur dieser Gaskomponente. Die Gaskomponente wird dann als Gas gelöst; sie kondensiert nicht während des Absorptionsvorgangs. Ihr flüssiger Zustand existiert dann bei Absorptionsbedingungen nicht mehr. Ihr Sattdampfdruck kann daher nicht angegeben

werden, und das Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase kann nicht mehr durch beispielsweise das erweiterte Raoultsche Gesetz $p_i = p_{0,i} \cdot \gamma_i \cdot x_i$ beschrieben werden.

Um trotzdem zu einem Ansatz zur Beschreibung dieses technisch wichtigen Falles der *Gaslöslichkeit* zu kommen, bezieht man auf die unendlich verdünnte, „ideal verdünnte" Lösung. Die Gaskomponente i ist dort in einem großen Überschuß im Lösungsmittel gelöst; ihr Stoffmengenanteil x_i in der Lösung geht gegen Null ($x_i \to 0$). Für das eingestellte Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase, für die Gaslöslichkeit von i im Lösungsmittel gilt dann das *Henrysche Gesetz* für ideal verdünnte Lösungen

$$p_i = H_i \cdot x_i, \; \vartheta = \text{const}. \tag{1-112}$$

Der Partialdruck p_i der Gaskomponente i über der ideal verdünnten Lösung ist ihrem Stoffmengenanteil x_i in der Lösung proportional. Proportionalitätsfaktor ist die von Temperatur, Druck und der jeweiligen Überschußkomponente abhängige Henry-Konstante H_i. Die Gaskomponente i ist dabei physikalisch gelöst. Sie wird durch Van-der-Waalssche Kräfte im Lösungsmittel festgehalten.

Das Henrysche Gesetz ist wie das Raoultsche Gesetz ein Grenzgesetz (s. Abb. 1-26). Das Raoultsche Gesetz liefert die Asymptote an die reale Partialdruckkurve $p_i(x_i)$ bei $x_i \to 1$. Das Henrysche Gesetz beschreibt die Grenztangente dieser Partialdruckkurve für $x_i \to 0$.

Das Henrysche Gesetz gilt nur für sehr schwer lösliche Gase. Bereits bei kleinen Stoffmengenanteilen des gelösten Gases i sind die Abweichungen vom Henryschen Linearzusammenhang zwischen Partialdruck p_i und Stoffmengenanteil x_i erheblich. Man korrigiert deshalb x_i mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,\infty}$ zu

$$p_i = H_i \cdot \gamma_{i,\infty} \cdot x_i. \tag{1-113}$$

Ein Vergleich dieser Gleichung mit dem korrigierten Raoultschen Gesetz liefert

$$\frac{H_i}{p_{0,i}} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{i,\infty}} = \text{const}. \tag{1-114}$$

Hieraus läßt sich bei gegebenem Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,\infty}$ und extrapoliertem Sattdampfdruck $p_{0,i}$ die Henry-Konstante H_i abschätzen.

(Die Druckabhängigkeit der Henry-Konstanten wird durch

$$\left(\frac{\partial \ln H_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\overline{V}_{i,\mathrm{p}}}{\overline{R} \cdot T} \tag{1-115}$$

beschrieben, mit $\overline{V}_{i,\mathrm{p}}$ als dem partiellen molaren Volumen des gelösten Gases i in der flüssigen Phase bei unendlicher Verdünnung.)

Die Gaslöslichkeit steigt im allgemeinen mit sinkender Arbeitstemperatur und steigendem Arbeitsdruck (s. Abb. 1-27). Werden mehrere Gase im gleichen Lösungsmittel bei

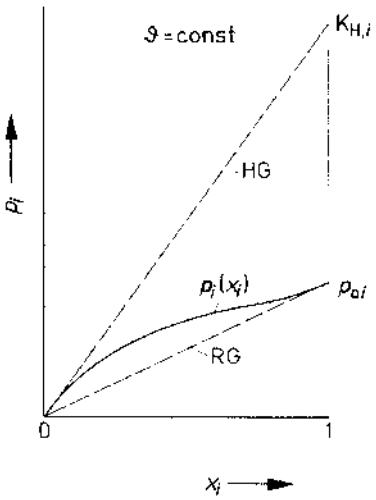


Abb. 1-26. Diagramm zur Erläuterung des Raoultschen und Henryschen Gesetzes.

$p_i(x_i)$	Partialdruckkurve von i für das reale Gemisch,
RG	Asymptote an die Partialdruckkurve für $x_i \to 1$ nach dem Raoultschen Gesetz,
HG	Grenztangente an die Partialdruckkurve für $x_i \to 0$ nach dem Henryschen Gesetz,
$K_{\mathrm{H},i}$	Henry-Konstante H_i,
p_i	Partialdruck von i in der Gasphase,
x_i	Stoffmengenanteil von i in der Flüssigphase.

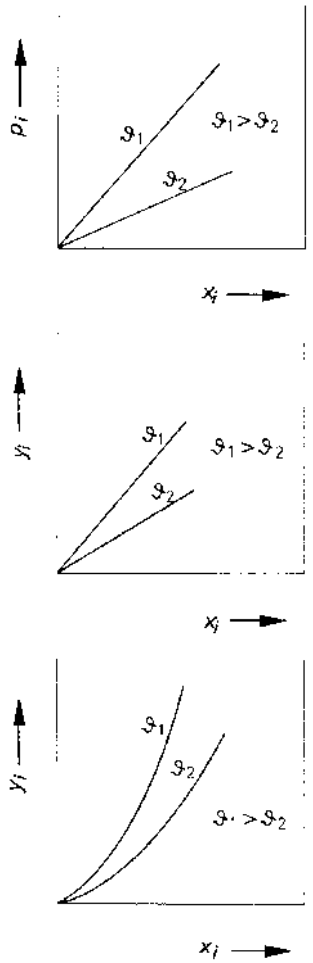


Abb. 1-27. Sorptionsisothermen für physikalische Lösung der Gaskomponente i in einem Lösungsmittel im Gültigkeitsbereich des Henryschen Gesetzes, schematisch.
p_i Partialdruck von i in der Gasphase,
x_i Stoffmengenanteil von i in der Flüssigphase,
y_i Stoffmengenanteil von i in der Gasphase,
Y_i Beladung von i in der Gasphase,
X_i Beladung von i in der Flüssigphase.

gleicher Temperatur gelöst, nimmt ihre Löslichkeit in der Regel mit steigender Siedetemperatur zu.

Neben der Henry-Konstanten H_i als Maß für die Aufnahmefähigkeit einer Flüssigkeit für in ihr zu lösendes Gas findet man in Tabellenwerken oftmals noch den *Bunsenschen Absorptionskoeffizienten* $\alpha_{\mathrm{Bu},i}$ und den *Ostwaldschen Absorptionskoeffizienten* $\alpha_{\mathrm{Os},i}$. Für den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\mathrm{Bu},i}$ gilt

$$V_{\mathrm{N},i} = \alpha_{\mathrm{Bu},i} \cdot p_i \,. \tag{1-116}$$

$V_{\mathrm{N},i}$ ist das auf 0 °C und 1,013 bar zurückgerechnete Normvolumen des Gases i, das von 1 m^3 Lösungsmittel aufgenommen wird.

Der *Bunsensche Absorptionskoeffizient* $\alpha_{\mathrm{Bu},i}$ stellt also das von der Volumeneinheit des Lösungsmittels bei der betrachteten Temperatur gelöste Normvolumen des Gases i dar, wenn der Partialdruck p_i 1,013 bar beträgt.

Für den Ostwaldschen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\mathrm{Os},i}$ gilt

$$c_{\mathrm{L},i} = \alpha_{\mathrm{Os},i} \cdot c_{\mathrm{G},i} \,. \tag{1-117}$$

$c_{\mathrm{L},i}$ und $c_{\mathrm{G},i}$ sind die molaren Konzentrationen des Gases i in der Lösung (Flüssigphase) und in der Gasphase.

Der *Ostwaldsche Absorptionskoeffizient* $\alpha_{\mathrm{Os},i}$ drückt also das Verhältnis der Konzentrationen des Gases i in der Flüssigphase und der Gasphase aus. Er ist damit vom Druck nicht, wohl aber von der Temperatur abhängig.

Weitere Absorptionskoeffizienten, wie Kuenenscher oder Raoultscher Absorptionskoeffizient, sind in [3.1] zusammengestellt. Sie werden in der Praxis nur noch selten benutzt.

Für die *Umrechnung* zwischen der Henry-Konstanten H_i, dem Bunsenschen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\mathrm{Bu},i}$ und dem Ostwaldschen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\mathrm{Os},i}$ gilt folgende Beziehung

$$\alpha_{\mathrm{Bu},i} = \frac{1}{H_i} \cdot \frac{\varrho_{\mathrm{m}}}{M_{\mathrm{m}}} \cdot 22{,}4 = \alpha_{\mathrm{Os},i} \cdot \frac{22{,}4}{\overline{R} \cdot T} \tag{1-118}$$

mit ϱ_{m} als der Dichte und M_{m} als der molaren Masse der Lösung.

Zur grafischen Darstellung des Phasengleichgewichts Gasphase – Flüssigphase, der Gaslöslichkeit, des „Absorptions-Gleichgewichts“ wird neben dem Partialdruckdiagramm $p_i(x_i)$ auch das Gleichgewichtsdiagramm $y_i(x_i)$ oder $Y_i(X_i)$ benutzt.

Für den Stoffmengenanteil der Gaskomponente i in der Gasphase gilt bei Idealität der Gasphase und ideal verdünnter Lösung nach dem Henryschen Gesetz

$$y_i = \frac{H_i}{p} \cdot x_i, \ \vartheta = \text{const}. \tag{1-119}$$

Selektiv wirkende Lösungsmittel sprechen nur auf eine Komponente i des Gasgemischs an, die Löslichkeit der übrigen Gasgemischkomponenten kann meist vernachlässigt werden. Das Restgasgemisch verhält sich annähernd „inert" bei der Absorption. Die Absorption wird meist bei so niedrigen Temperaturen durchgeführt, daß eine Lösungsmittel-Verdunstung vernachlässigt werden kann. Die Mengen des inerten Restgasgemischs und des reinen Lösungsmittels bleiben also während des Absorptionsvorgangs meist annähernd konstant. Man bezieht daher zweckmäßigerweise die lösliche Gaskomponente i in der Gasphase auf das inerte Restgasgemisch und in der Flüssigphase auf das reine Lösungsmittel. Man wählt also als Konzentrationsmaß für i die Beladung Y_i für die Gasphase und X_i für die Flüssigphase und erhält dann aus Gl. 1-119 unter Berücksichtigung der Umrechnungsbeziehung zwischen Stoffmengenanteilen und Beladungen gemäß Tab. 1-4 für das Absorptionsgleichgewicht

$$\frac{Y_i}{1 + Y_i} = \frac{H_i}{p} \cdot \frac{X_i}{1 + X_i}, \ \vartheta = \text{const}. \tag{1-120}$$

Hierin sind:

$$Y_i = \frac{\text{Stoffmenge der Komponente } i \text{ im Gas}}{\text{Stoffmenge des inerten Restgasgemischs}},$$

Y_i ist also die Beladung von i in der Gasphase,

$$X_i = \frac{\text{Stoffmenge der Komponente } i \text{ in der Lösung}}{\text{Stoffmenge des reinen Lösungsmittels}},$$

X_i ist also die Beladung von i in der Flüssigphase.

In Abb. 1-27 sind die Partialdrucklinien $p_i(x_i)$, die Gleichgewichtslinien $y_i(x_i)$ und $Y_i(X_i)$, die *Sorptionsisothermen*, für konstante Temperatur und physikalisch wirkende Lösungsmittel im Bereich der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes wiedergegeben.

Daten zur Löslichkeit von Gasen in physikalisch bzw. chemisch wirkenden Waschmitteln für den praktischen Gebrauch können [0.17, 0.21] sowie [1.46 bis 1.56] und [1.146] entnommen werden. Eine Vorausberechnungsmethode für die Henry-Konstante wird in [1.57] angegeben. Abb. 1-28 gibt einige Beispiele für Löslichkeitsdaten häufig auftretender Absorptionssysteme.

Für manche Absorptive wie Ammoniak, Chlorwasserstoff, Methanol und Aceton ist Wasser ein preiswertes Absorbens. Für viele organische Lösungsmittel, insbes. chlorierte Kohlenwasserstoffe, kann Wasser nicht eingesetzt werden. Hier kommen organische Aufnehmer wie N-Methylpyrrolidon (NMP), Siliconöle, Mineralöle (für Öldämpfe, Paraffine), hochsiedende Phthalsäureester (z. B. Dibutylphthalat) und Polyethylenglykoldialkylether zur Anwendung. Dabei haben sich besonders letztere in der Form $R(OCH_2CH_2)OR$ mit niedrigem Dampfdruck, relativ kleiner Viskosität und gutem Aufnahmevermögen bewährt. Tab. 1-13 gibt einige physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Vertreter dieser Absorbentien wieder und kennzeichnet das Gas/Flüssigkeits-Gleichgewicht für verschiedene Absorbtive i auf der Grundlage der Gleichung

$$p_i = p_{0,i} \cdot \gamma_i \cdot x_i, \tag{1-121}$$

woraus für den Verteilungskoeffizienten k_i^* für i folgt

$$k_i^* = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot p_{0,i}}{p} = \frac{H_i}{p}. \tag{1-122}$$

$p_{0,i}$ und γ_i sind Sattdampfdruck und Aktivitätskoeffizient von i bei Bezugstemperatur.

In der Absorptionspraxis wird das zu zerlegende Gasgemisch oftmals mit einer Mi-

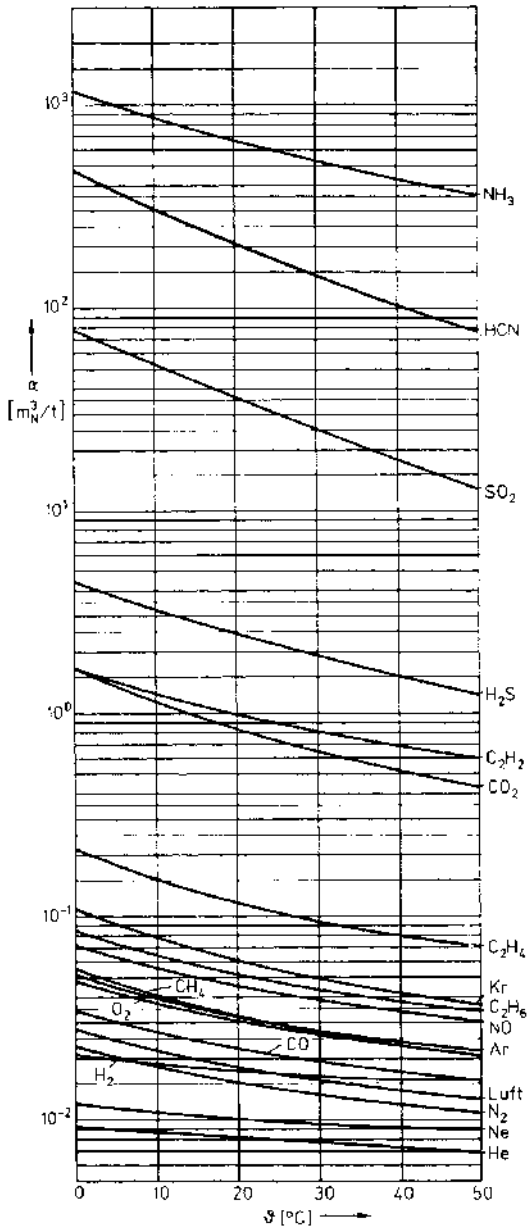


Abb. 1-28. Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser *(solubility of different gases in water)*[*].
Bezugsdruck: 1 bar,
α Absorptionskoeffizient, angegeben in [m^3_N/t] Absorpt zu Wasser,
ϑ Temperatur.

[*] Darstellung nach Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft.

schung reiner Lösungsmittel behandelt. Wird beispielsweise die Gaskomponente i in einer Mischung zweier Lösungsmittel 1 und 2 gelöst, so läßt sich die Henry-Konstante $H_{i,\mathrm{M}}$ im Gültigkeitsbereich des Henryschen Gesetzes wie folgt abschätzen, wenn die Löslichkeit von i in den reinen Lösungsmitteln 1 und 2 jeweils über die Henry-Konstanten $H_{i,1}$ und $H_{i,2}$ bekannt ist

$$\ln H_{i,\mathrm{M}} = x_1 \cdot \ln H_{i,1} + x_2 \cdot \ln H_{i,2} - \alpha_{1,2} \cdot x_1 \cdot x_2 . \qquad (1\text{-}123)$$

$H_{i,\mathrm{M}}$	Henry-Konstante für das System Gaskomponente i – Lösungsmittelgemisch 1, 2,
$H_{i,1}$, $H_{i,2}$	Henry-Konstanten für die Systeme Gaskomponente i – Lösungsmittel 1 bzw. 2,
$\alpha_{1,2}$	experimentell zu ermittelnde Konstante,
$\alpha_{1,2} = 0$	für ideale Lösungsmittelmischungen 1, 2,
$\alpha_{1,2} > 0$	für Lösungsmittelmischungen 1,2 mit positiver Abweichung vom Raoultschen Gesetz,
$\alpha_{1,2} < 0$	für Lösungsmittelmischungen 1,2 mit negativer Abweichung vom Raoultschen Gesetz,
x_1, x_2	Stoffmengenanteile der Lösungsmittel 1 und 2 in der Lösung.

Gaslöslichkeit bei chemisch wirkenden Lösungsmitteln, Chemisorption

Geht das Lösungsmittel mit der aus dem Gasgemisch herauszulösenden Komponente i eine chemische Verbindung ein, so liegt *chemische Absorption, Chemisorption,* vor. Zwischen selektiv gebundenem Gas i und Lösungsmittel wirken dann chemische Bindungskräfte; das Phasengleichgewicht Gas – Flüssigkeit wird zum chemischen Gleichgewicht.

Man erhält die Gleichgewichtskonstante K_i^* durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionsgleichung der Chemisorption. Für die Chemisorption von Kohlen-

Tab. 1-13. Physikalische Eigenschaften ausgewählter Polyethylenglykoldialkylether als Absorbentien und Gas/Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten für einige organische Lösemittel als Absorptive [1.125, 1.126].

Polyethylenglykoldialkylether. Aufbau und Eigenschaften [1.125]

● Produkt- und Handelsname. Eigenschaften

Nr.	Produktnamen und Handelsnamen	Handelsnamen in stabilisierter Form	Homologen-Verteilung n	Molmasse (g/mol)
1	TEG-DME		4	222
2	PEG-DME-200		4–6	≈ 230
3	PEG-DME-250	Genosorb-1820	3–8	≈ 284
4	PEG-DME-500		6–14	
5	DEG-DBE		2	218
6	PEG-DBE-300	Genosorb-1843	3–5	≈ 265

Genosorb Hoechst: $CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, $C_4H_9(OCH_2CH_2)_nOC_4H_9$.

● Physikalische Eigenschaften

Nr.	Dichte (20 °C) (g/cm³)	Viskosität (20 °C) (mm²/s)	Temperatur-Klasse (DIN VDE 0165)	Normalsiedepunkt (°C)	Normalsiedebereich (°C)	Verdampfungswärme (kJ/mol)	Dampfdruck (extrapoliert*) (20 °C) (hPa)
1	1,01	4	T 4	274		62–68	0,0019
2	1,01	4–5	T 4		> 270	≈ 64–66	0,0033
3	1,03	7–8	T 3		> 300	≈ 54–68	0,0017
4	1,03	29	T 2		> 300		
5	0,88	3	T 3	249		55–58	0,0307
6	0,93	5	T 3		> 300	≈ 66–73	0,0002

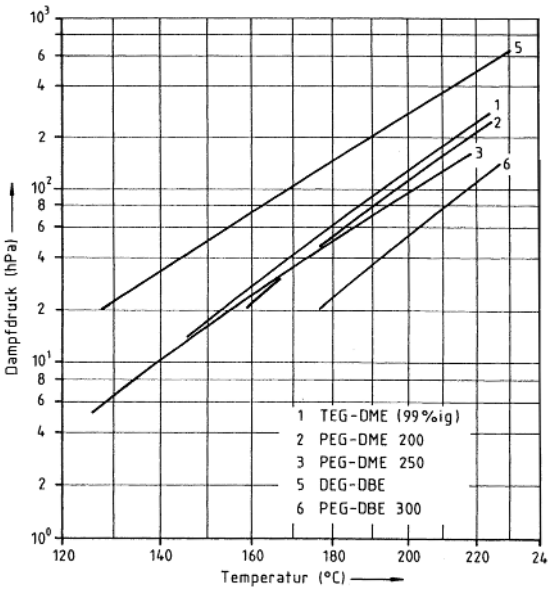
*) Nach RANKIN.

● Dampfdruckdaten

Antoine-Parameter der Dampfdruckdaten von Polyethylenglykoldialkylethern.

Nr.	A	B	C	Gültigkeitsbereich (°C)	(hPa)
1	7,763849	2168,011	182,056	144–224	13–267
2	8,839067	3068,636	250,025	158–225	21–241
3	6,241069	1399,913	127,369	125–219	5–160
4	–	–	–	–	–
5	8,189332	2529,869	239,634	128–230	20–640
6	7,314208	1941,496	146,587	177–229	20–140

Antoine-Gleichung: $\lg p_0(\text{hPa}) = A - \left(\frac{B}{[C + \vartheta\,(°\text{C})]}\right)$.



Tab. 1-13. (Fortsetzung)

Polyethylenglykoldialkylether. Gas/Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten (Aktivitätskoeffizienten ausgewählter in Ethern gelöster Absorptive) [1.125, 1.126]*).

● Aktivitätskoeffizienten gelöster Stoffe in 99 %igem Tetraethylenglykoldimethylether (TEG-DME) [1.125].

Gelöster Stoff i	ϑ (°C)	x_i	γ_i	$d\gamma_i/\gamma_i$ (%)
Aceton	30	0,0303	0,656	3,2
	60	0,0299	0,563	1,4
Brombenzol	60	0,0279	0,510	1,2
	130	0,0346	1,356	1,2
1-Brompropan	30	0,0298	0,644	5,0
	70	0,0294	0,644	5,0
1-Butanol	60	0,0263	0,641	3,5
	100	0,0259	0,913	1,6
Chlorbenzol	30	0,0302	0,440	7,2
	90	0,0300	0,664	3,0
Chloroform	30	0,0282	0,150	5,8
	60	0,0281	0,151	2,3
2-Chlorpropan	30	0,0313	0,695	3,4
1,2-Dichlorbenzol	60	0,0299	0,480	1,8
	130	0,0296	1,363	2,1
Dichlormethan	30	0,0324	0,151	4,4
Diisopropylether	30	0,0281	1,936	2,6
	60	0,0275	1,457	1,7
Dimethylformamid	70	0,0300	0,440	5,0
	100	0,0299	0,763	5,0
	130	0,0295	1,016	5,0
Ethanol	30	0,0299	0,853	5,0
	70	0,0294	0,848	5,0
Ethylacetat	30	0,0316	0,723	6,3
	70	0,0312	0,630	2,0
Ethylacetylacetat	100	0,0299	1,535	5,0
	130	0,0298	1,341	5,0
n-Heptan	30	0,0299	4,111	4,3
	90	0,0281	3,096	4,7
Isopropylacetat	30	0,0319	0,742	2,3
	90	0,0311	0,812	2,0
Isopropylchlorid	30	0,0313	0,695	3,4
Methanol	30	0,0270	0,603	5,0
	70	0,0264	0,574	5,0
Methylacetat	30	0,0345	0,605	3,8
	60	0,0341	0,500	3,5
Methylal	30	0,0148	0,630	5,8
4-Methyl-2-pentanon	30	0,0300	1,222	5,0
	130	0,0282	1,502	5,0

*) x_i Molanteil des gelösten Stoffes in flüssiger Phase, γ_i Aktivitätskoeffizient des Stoffes gemittelt aus 3 bis 5 Messungen, $d\gamma_i/\gamma_i$ mittlerer Fehler des Mittelwertes.

Tab. 1-13. (Fortsetzung)

● Aktivitätskoeffizienten gelöster Stoffe in 99 %igem Tetraethylenglykoldimethylether (TEG-DME) [1.125].

Gelöster Stoff i	ϑ (°C)	x_i	γ_i	$d\gamma_i/\gamma_i$ (%)
Schwefelkohlenstoff	30	0,0299	0,981	2,3
Tetrachlorethylen	30	0,0304	1,225	1,7
	90	0,0303	1,198	2,6
Toluol	30	0,0300	0,801	5,0
	130	0,0286	0,943	5,0
Trichlorethylen	30	0,0297	0,421	2,5
	90	0,0291	0,707	3,3
Triethylamin	30	0,0296	1,589	4,5
	60	0,0294	1,448	1,8
Vinylacetat	30	0,0602	0,512	6,8
	90	0,0579	0,740	6,0
Wasser	60	0,0305	0,542	4,2
	90	0,0300	0,940	2,5
p-Xylol	30	0,0316	0,810	6,2
	90	0,0313	1,435	3,2

● Aktivitätskoeffizienten gelöster Stoffe in Diethylenglykoldibutylether (DEG-DBE) [1.125].

Gelöster Stoff i	ϑ (°C)	x_i	γ_i	$d\gamma_i/\gamma_i$ (%)
1-Butanol	30	0,0292	3,155	5,8
	60	0,0290	2,328	1,4
2-Butanon	30	0,0311	1,104	2,9
	60	0,0307	0,836	3,5
Chloroform	30	0,0427	0,258	4,7
	60	0,0425	0,200	1,7
Diisopropylether	30	0,0315	0,703	1,3
	60	0,0311	0,573	1,8
Ethylacetat	30	0,0288	0,827	3,5
	60	0,0285	0,754	2,6
n-Heptan	30	0,0306	1,682	2,7
	60	0,0304	1,119	2,2
Toluol	30	0,0340	1,459	4,5
	60	0,0338	1,160	7,4
Trichlorethylen	30	0,0611	0,506	1,8
	60	0,0607	0,533	2,4

Tab. 1-13. (Fortsetzung)

● Aktivitätskoeffizienten gelöster Stoffe in Polyethylenglykoldimethylether 250 (PEG-DME 250) [1.125].

Gelöster Stoff i	ϑ (°C)	x_i	γ_i	$d\gamma_i/\gamma_i$ (%)
Aceton	60	0,0374	0,492	2,9
1-Butanol	60	0,0404	0,692	2,3
1-Butylacetat	60	0,0373	0,803	2,6
Chloroform	60	0,0401	0,141	2,9
Diisopropylether	60	0,0373	1,395	0,7
Methanol	30	0,0353	0,341	3,7
	60	0,0349	0,396	6,6
Methylacetat	60	0,0365	0,502	2,3
Methylal	30	0,0173	0,560	4,2

● Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene Alkylglykoldialkylether bei 50 °C [1.126].

Komponente	TEG-DME	TPG-DME	DEG-DBE	TEG-DBE	TPG-DBE
Pentan	3,10	1,48	1,21	1,22	0,86
Hexan	3,59	1,61	1,28	1,32	0,90
Heptan	4,29	1,74	1,35	1,42	0,97
Cyclohexan	2,49	1,29	1,03	1,02	0,74
Methanol	0,87	1,35	1,66	1,26	1,64
Ethanol	1,14	1,44	1,71	1,36	1,74
2-Propanol	1,24	1,46	1,69	1,41	1,76
Aceton	0,83	1,05	1,19	0,99	1,18
Butanon-2	0,87	0,96	1,06	0,91	1,02
Benzol	0,71	0,69	0,63	0,54	0,54
Toluol	0,86	0,76	0,68*)	0,61	0,59
o-Xylol	1,04	0,90	0,79	0,71	0,66
Trichlorethylen	0,57	0,52	0,48	0,41*)	0,44
Ethylacetat	0,86	0,83	0,92	0,83	0,86
Diethylether	1,37	0,90	0,83	0,81	0,68
Wasser	1,68	3,86	4,85	3,59	5,53

*) Interpoliert aus Werten bei 30 und 70 °C.

dioxid (CO_2) aus Gasgemischen mit Hilfe von wäßriger Natriumcarbonat-Lösung (Na_2CO_3) unter Bildung von Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) gemäß der folgenden Reaktionsgleichung

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \underset{\text{Desorption}}{\overset{\text{Chemisorption}}{\rightleftharpoons}} 2\ NaHCO_3 \qquad (1\text{-}124)$$

gilt zum Beispiel für die Gleichgewichtskonstante $K^*_{c,i}$

$$K^*_{c,i}(\vartheta, p) = \frac{c^2_{NaHCO3}}{c_{Na_2CO_3} \cdot c_{H_2CO_3}} \qquad (1\text{-}125)$$

c_{NaHCO_3}, $c_{Na_2CO_3}$ und $c_{H_2CO_3}$ sind die molaren Konzentrationen von $NaHCO_3$, Na_2CO_3 und H_2CO_3.

Die maximale Aufnahmefähigkeit des Lösungsmittels ist durch den thermodynamisch maximalen Reaktionsumsatz bei eingestelltem Gleichgewicht festgelegt.

Die Gleichgewichtskonstante $K^*_{c,i}$ ist abhängig von Druck und Temperatur, gemäß den Van't-Hoffschen Beziehungen. Die Chemisorption wird im allgemeinen durch tiefe Temperatur und erhöhten Druck begünstigt.

Gegenüber der physikalischen Absorption zeichnet sich die chemische Absorption (Chemisorption) durch folgende Vorteile aus:

- größere Selektivität des Lösungsmittels für die herauszulösende Gaskomponente,
- größeres Aufnahmevermögen des Lösungsmittels und höhere Absorptionsgeschwindigkeit.

Ein Nachteil der chemischen Absorption ist die schlechtere Regenerierbarkeit des Lösungsmittels.

Die Verläufe der Partialdruck-Kurven (Sorptionsisothermen) $p_i(x_i)$ bei chemischer und physikalischer Absorption sind unterschiedlich, wie Abb. 1-29 zeigt und wie die Grenzgesetze der Partialdrücke $p_i(x_i \to 0)$ vorschreiben.

Nach HAASE [1.87] ist für die Partialdrucklinie $p_i(x_i)$ im Nullpunkt ($p_i \to 0$, $x_i \to 0$) folgende Bedingung vorgeschrieben

$$\left(\frac{dp_i}{dx_i}\right)_{x_i \to 0} = \lim_{x_i \to 0} \left(\frac{p_i}{x_i}\right) = \begin{cases} 0 \text{ für } \nu_p > 1 \\ K \text{ für } \nu_p = 1 \\ \infty \text{ für } \nu_p < 1 \end{cases} \qquad (1\text{-}126)$$

Hierin sind:

ν_p Zahl der Moleküle auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung für die chemische Absorption (bei Gl. 1-124 $\nu_p = 2$), wenn *ein* Molekül Absorpt i gelöst wird.

K Konstante (entspricht der Henry-Konstanten H_i). Folgende Fälle sind zu unterscheiden (s. Abb. 1-29):

- $\nu_p > 1$ chemische Absorption mit Dissoziation, Partialdrucklinie besitzt für $x_i = 0$ eine horizontale Tangente, häufiger Fall bei der chemischen Absorption,
- $\nu_p = 1$ physikalische Absorption, Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, weder Dissoziation noch Assoziation,
- $\nu_p < 1$ chemische Absorption mit Assoziation, Partialdrucklinie besitzt bei $x_i = 0$ eine vertikale Tangente.

Während bei der physikalischen Absorption der Partialdruck p_i der absorbierten Komponente i etwa proportional ihrem Stoffmengenanteil x_i in der Lösung ansteigt, ist p_i bei der chemischen Absorption bei kleinen x_i zunächst sehr klein (gute Anfangsaufnahmefähigkeit des Lösungsmittels für das Absorpt für den Fall $\nu_p > 1$). Mit wachsendem x_i steigt p_i dann allerdings steil an.

Abb. 1-30 zeigt Absorptionsisothermen für das Stoffsystem Schwefeldioxid/Waschlösung. Ihre Kenntnis ist für die Auslegung von Absorbern zur Abtrennung von Schwefeldioxid aus Rauchgasen („Nasse Rauchgasentschwefelung") wesentlich. Die maximal erreichbaren Beladungen der Waschlösungen ergeben sich aus dem Schnittpunkt der Absorptionsisothermen mit der Rohgasbeladung, die in der Abbildung mit 2300 mg/m^3 angenommen wird.

Die Absorption ist ein exothermer Vorgang; bei der Aufnahme des Absorpts durch das Absorbens wird Wärme frei. Kann diese Wärme nicht aus dem Absorber abgeführt werden, so resultiert eine Temperaturerhöhung der Phasenströme. Da die abgebende Gasphase nur

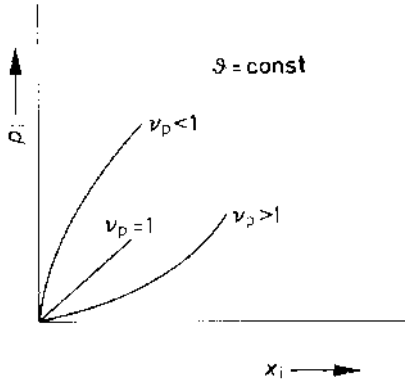


Abb. 1-29. Verläufe der Partialdrucklinien für physikalische und chemische Absorption.
$\nu_p < 1$ Chemische Absorption mit Assoziation,
$\nu_p = 1$ physikalische Absorption,
$\nu_p > 1$ chemische Absorption mit Dissoziation,
p_i Partialdruck des Absorptivs in der Gasphase,
x_i Stoffmengenanteil des Absorpts in der Flüssigphase.

kurz im Absorber verweilt und ihre Wärmekapazität bei kleinen Absorptionsdrücken nur klein ist, wird die Absorptionswärme hauptsächlich durch die Flüssigphase aufgenommen und führt dort beim adiabaten Absorberbetrieb zu einer beachtlichen Temperaturerhöhung mit der Konsequenz sinkender Aufnahmefähigkeit für Absorptiv. Der Verlauf der Gleichgewichtskurve im Beladungsdiagramm für die adiabate Absorption ist dann mit Hilfe von Enthalpiebilanzen aus verschiedenen isothermen Zuständen zu entwickeln. Die Enthalpiebilanz lautet für 1 kmol Lösungsmittel mit den Bezeichnungen aus Abb. 1-31:

$$(X-X_\alpha)\cdot\Delta\overline{h}_{\mathrm{Ab}} = \overline{c}_{p,\,\mathrm{L}}\,(\vartheta-\vartheta_{1,\,\alpha}) + \\ + \overline{c}_{p,\,i}\cdot X_\alpha\cdot(\vartheta-\vartheta_{1,\,\alpha}) + \overline{c}_{p,\,i}\cdot(X-X_\alpha)\cdot(\vartheta-\vartheta_{\mathrm{g},\,\alpha}), \tag{1-127}$$

wenn sich die Temperatur der Gasphase nicht ändert. Hieraus folgt die Temperatur ϑ der mit X kmol Absorpt je kmol Lösungsmittel beladenen Lösung zu

$$\vartheta = \frac{X_\alpha\cdot(\overline{c}_{p,\,i}\cdot\vartheta_{1,\,\alpha} - \overline{c}_{p,\,i}\cdot\vartheta_{\mathrm{g},\,\alpha} - \Delta\overline{h}_{\mathrm{Ab}}) + X\cdot(\overline{c}_{p,\,i}\cdot\vartheta_{\mathrm{g},\,\alpha} + \Delta\overline{h}_{\mathrm{Ab}}) + \overline{c}_{p,\,\mathrm{L}}\cdot\vartheta_{1,\,\alpha}}{\overline{c}_{p,\,\mathrm{L}} + \overline{c}_{p,\,i}\cdot X}. \tag{1-128}$$

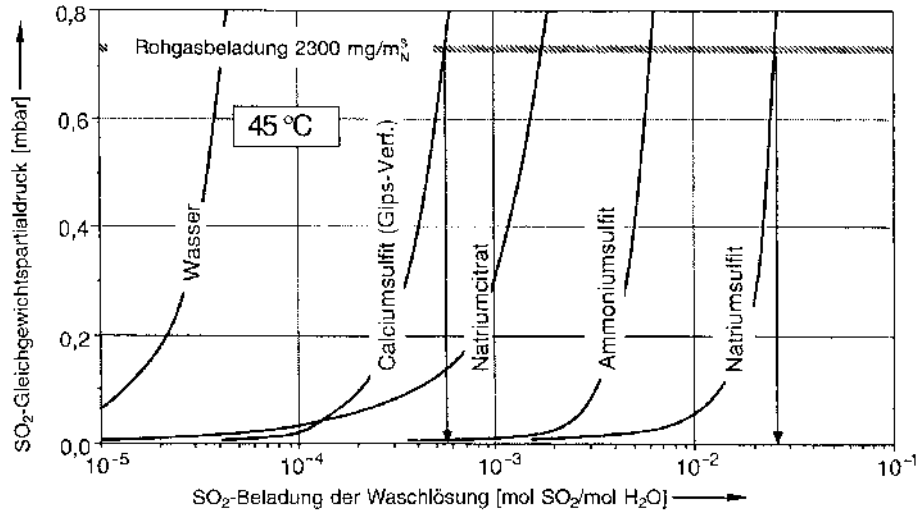


Abb. 1-30. Absorptionsisothermen für das Stoffsystem Schwefeldioxid/Waschlösung *(absorption isotherms)* [1.142].

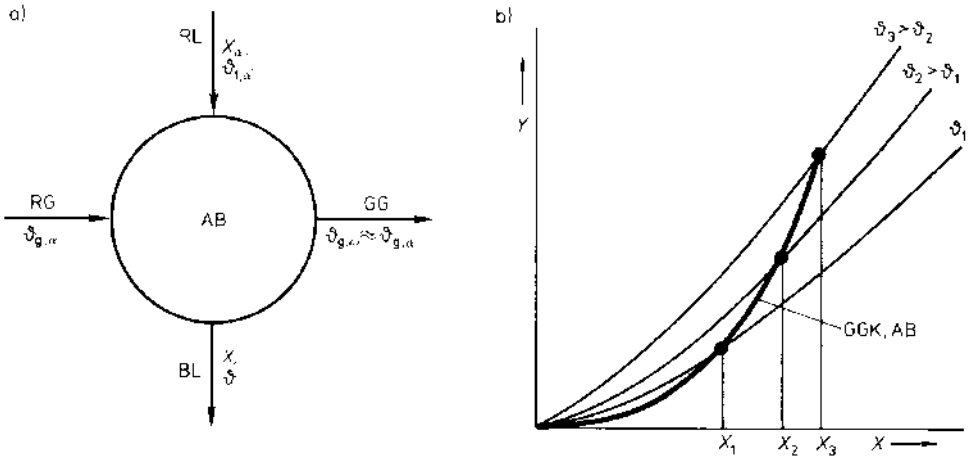


Abb. 1-31. Festlegung des Verlaufs der Gleichgewichtskurve für adiabaten Absorberbetrieb.
a) Bilanzierungsschema,
b) Verlauf der Gleichgewichtskurve.

RL	Lösungsmittel nach Regenerierung,
BL	beladene Lösung (Absorbat),
RG	Rohgasgemisch,
GG	gereinigtes, an Absorptiv verarmtes Restgasgemisch,
AB	Absorber,
GGK, AB	Gleichgewichtskurve für adiabaten Absorberbetrieb,
ϑ_1, ϑ_2,..	Absorptionsisothermen.

In den Gl. 1-127 und 1-128 sind $\overline{c}_{p,\,L}$, $\overline{c}_{p,\,i}$ die molaren Wärmekapazitäten von Lösungsmittel bzw. Absorpt, $\Delta\overline{h}_{Ab}$ die Absorptionsenthalpie (s. Abschn. 3.3) und ϑ_g, ϑ_l die Temperaturen von Gas- bzw. Flüssigphase. Mit angenommenen Werten X_1, X_2,.. sind mit Gl. 1-128 die zugehörigen Temperaturen ϑ_1, ϑ_2,.. zu berechnen. Punkte der Gleichgewichtskurve für adiabaten Betrieb des Absorbers ergeben sich dann als Schnittpunkte der Ordinatenparallelen durch X_1, X_2,... mit den zugehörigen Absorptionsisothermen ϑ_1, ϑ_2,.. (Abb. 1-31).

Tab. 1-14 gibt Werte der Absorptionsenthalpie $\Delta\overline{h}_{Ab}$ für verschiedene Absorptiv/Absorbens-Systeme wieder.

Tab. 1-14. Werte der Absorptionsenthalpie in kJ/mol Absorpt für verschiedene Absorptiv/Absorbens-Systeme*).

Absorbierter Stoff	Absorbens	Enthalpie
CO_2	Methanol	13,8
CO_2	Wasser	19,9
SO_2	Wasser	35,8
HF	Wasser	46,0
HCl	Wasser	72,8
Methanol	Wasser	35,6
Wasser	Diethylenglykol	47,3

*) Darstellung nach MÜLLER und ULRICH [1.147].

1.4.3.4 Siedegleichgewicht von Feststofflösungen, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung

Feststofflösungen bestehen aus im Überschuß vorhandenem Lösungsmittel und physikalisch gelöstem, molekulardispers verteiltem Feststoff, dessen Partialdruck über der Lösung im allgemeinen vernachlässigbar klein ist. Beim Sieden von Feststofflösungen geht nur das reine Lösungsmittel in die Dampfphase über. Die Lösung verarmt an Lösungsmittel, sie wird an Feststoff „konzentriert".

Das *Siedegleichgewicht*, das Phasengleichgewicht zwischen siedender Lösung und Dampfphase, ist von praktischem Interesse bei dieser Konzentrierung von Lösungen durch Abdampfen von Lösungsmittel. Das Siedegleichgewicht wird charakterisiert durch die Dampfdruckkurve $p_L(T)$ der Lösung (Abb. 1-32). Sie verläuft annähernd parallel zur Dampfdruckkurve $p_{0,1}(T)$ des reinen Lösungsmittels und kann aus der Gleichgewichtsbedingung Gl. 1-49 abgeleitet werden zu

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\ln a_1} = \frac{\overline{R} \cdot T}{\overline{V}_{II} - \overline{V}_I} \qquad (1\text{-}129)$$

mit a_1 als der Aktivität des Lösungsmittels in der Lösung und $\overline{V}_I$, $\overline{V}_{II}$ als dem molaren Volumen des Lösungsmittels in Flüssig- beziehungsweise Dampfphase.

Integriert man zwischen dem Dampfdruck $p_{0,1}$ des Lösungsmittels und dem Dampfdruck p_L der Lösung, so erhält man

$$p_L = p_{0,1} \cdot a_1 \qquad (1\text{-}130)$$

oder für ideal verdünnte Lösungen als Raoultsches Gesetz für Lösungen

$$p_L = p_{0,1} \cdot x_1 . \qquad (1\text{-}131)$$

Der Dampfdruck p_L der Lösung ist bei gleicher Bezugstemperatur immer niedriger als der Dampfdruck $p_{0,1}$ des reinen Lösungsmittels. Die *Dampfdruckerniedrigung* $p_{0,1} - p_L$ ist proportional dem Stoffmengenanteil x_2 des gelösten Stoffs, wie sich mit $x_2 = 1 - x_1$ aus Gl. 1–131 folgern läßt

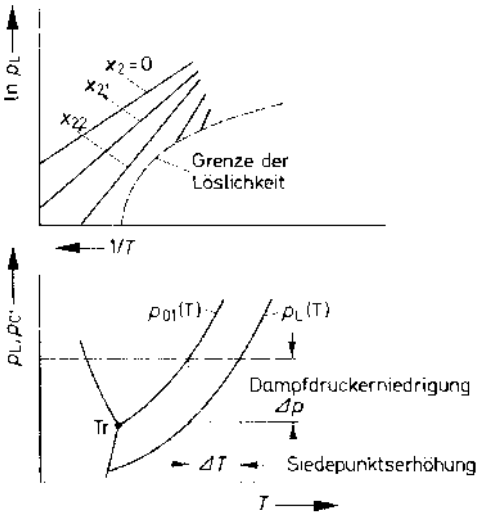


Abb. 1-32. Dampfdruckkurven von Lösung und Lösungsmittel, schematisch.

x_2	Stoffmengenanteil des gelösten Stoffs, $x_{2,1} < x_{2,2}$ usw.,
p_L	Dampfdruck der Lösung,
$1/T$	reziproke Temperatur,
Δp	Dampfdruckerniedrigung,
ΔT	Siedepunktserhöhung,
$p_{0,1}(T)$	Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels,
$p_L(T)$	Dampfdruckkurve der Lösung,
$p_L, p_{0,1}$	Dampfdruck von Lösung und Lösungsmittel,
Tr	Tripelpunkt.

$$p_{0,1} - p_L = p_{0,1} \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} = p_{0,1} \cdot x_2 . \qquad (1\text{-}132)$$

Dissoziiert der gelöste Stoff in der Lösung, so ist die Zahl der Moleküle n_2 durch die Zahl der Ionen n_2' in Gl. 1-132 zu ersetzen

$$n_2' = n_2 \cdot [1 + \alpha \cdot (i - 1)] . \qquad (1\text{-}133)$$

α ist der Dissoziationsgrad, und i ist die Zahl der Ionen, in die ein Molekül gelösten Stoffs dissoziiert. Bei der Auflösung von KCl in Wasser entsprechend $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$ sind beispielsweise $\alpha = 1$ und $i = 2$.

Der Dampfdruckerniedrigung $p_{0,1} - p_L$ bei konstanter Temperatur entspricht eine *Siedepunktserhöhung* ΔT bei konstantem Druck.

Die Lösung siedet also bei gleichem Bezugsdruck höher als das reine Lösungsmittel. Die Siedepunktserhöhung ΔT ergibt sich für verdünnte Lösungen zu

$$\Delta T = T_L - T_{0,1} = \frac{\overline{R} \cdot T_{0,1}^2}{\Delta \overline{h}_{1,g}} \cdot x_2 \qquad (1\text{-}134)$$

mit T_L und $T_{0,1}$ als den Siedetemperaturen von Lösung und Lösungsmittel, $\Delta \overline{h}_{1,g}$ als der Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels und x_2 als dem Stoffmengenanteil des gelösten Stoffs (Abb. 1-32).

Die Siedepunktserhöhung ist also dem Stoffmengenanteil des gelösten Stoffs in der Lösung direkt proportional.

Verwendet man in Gl. 1-134 anstelle des Stoffmengenanteils x_2 die Molalität $c_m = n_2/m_1$ der Lösung, so erhält man näherungsweise ($n_1 \gg n_2$) für verdünnte Lösungen

$$\Delta T = T_L - T_{0,1} = \left(\frac{\overline{R} \cdot T_{0,1}^2 \cdot M_1}{\Delta \overline{h}_{1,g}}\right) c_m = \\ = k_E \cdot c_m \qquad (1\text{-}135)$$

mit dem Klammerausdruck als der ebullioskopischen Konstanten k_E des Lösungsmittels.

Tab. 1-15 enthält die ebullioskopischen Konstanten häufig benutzter Lösungsmittel. Wie aus der Dimension von k_E dort ersichtlich ist, stellt die ebullioskopische Konstante die Siedepunktserhöhung für die Lösungskonzentration 1 mol gelöster Feststoff je kg Lösungsmittel dar.

Für den praktischen Gebrauch kann die Siedepunktserhöhung mit Hilfe eines in [0.17] angegebenen Nomogramms für wäßrige Lösungen schnell und einfach abgeschätzt werden.

Abb. 1-33 zeigt die Siedepunktserhöhung einiger wäßriger Lösungen bei Atmosphärendruck [1.118].

Ist die Siedepunktserhöhung für andere Drücke als den atmosphärischen zu ermitteln, wie es bei Vakuum- oder Überdruckbetrieb von Verdampfern beispielsweise erforderlich ist, so kann hierzu die *Dühringsche Regel* angewandt werden. Sind für eine Lösung mit konstanter Zusammensetzung die Siedetemperaturen $T_{L,I}$ und $T_{L,II}$ für zwei Drücke p_I und p_{II} gegeben, so läßt sich die Siedetemperatur $T_{L,III}$ dieser Lösung zu einem Druck p_{III} hiernach wie folgt berechnen

$$\frac{T_{L,II} - T_{L,I}}{T_{0,II} - T_{0,I}} = \frac{T_{L,III} - T_{L,I}}{T_{0,III} - T_{0,I}} = \text{const}. \qquad (1\text{-}136)$$

mit $T_{0,I}$,.. als den Siedetemperaturen des Lösungsmittels zu den Drücken p_I,.. Die absolute Siedetemperatur einer Lösung ist also eine lineare Funktion der Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels („Dühringsche Gerade“).

Tab. 1-15. Ebullioskopische Konstanten verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt bei 1,013 bar (°C)	Ebullioskopische Konstante k_E (K · kg/mol)
Wasser	100	0,51
Ethanol	78,4	1,22
Diethylether	34,6	2,02
Benzol	80,1	2,53
Azeton	56,2	1,71
Chloroform	61,3	3,63

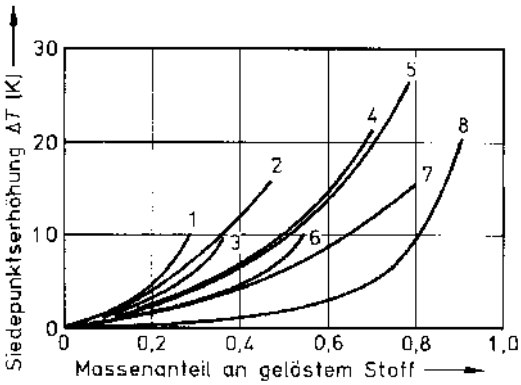


Abb. 1-33. Siedepunktserhöhungen einiger wäßriger Lösungen *(boiling point elevation of aqueous solutions)* [1.118].
1 Natriumchlorid
2 Ammoniumchlorid,
3 Kaliumchlorid
4 Natriumnitrat,
5 Ammoniumnitrat,
6 Ammoniumsulfat,
7 Kaliumnitrat,
8 Zucker.

1.4.4 Phasengleichgewicht Gasphase – Festphase

1.4.4.1 Phasengleichgewicht Gasphase – Festphase bei der Sublimation

Unter *Sublimation* versteht man den unmittelbaren Übergang eines Stoffs von seinem festen in seinen gasförmigen Aggregatzustand, unter *Desublimation* den Umkehrvorgang hierzu.

Die Sublimation ist für die thermische Gemischtrennung von praktischem Interesse bei der *Gefrier-* oder *Sublimationstrocknung*. Hierbei wird Feuchte unter Wärmezufuhr direkt aus dem gefrorenen Feuchtgut in die Dampfphase überführt (s. Abschn. 5.10). Die Desublimation spielt bei der thermischen Zerlegung von Gasgemischen dann eine Rolle, wenn Gemischkomponenten unter Wärmeabfuhr direkt in den festen Aggregatzustand überführt werden können und damit vom Restgasgemisch abtrennbar sind (s. Abschn. 7.4).

Das Phasengleichgewicht Gasphase – Festphase bei Sublimation beziehungsweise Desublimation wird auf der Basis der verallgemeinerten Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON beschrieben durch (s. Gl. 1-74 und Abb. 1-34)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,g}}}{T(\overline{V}_{\mathrm{II}} - \overline{V}_{\mathrm{I}})}\,. \qquad (1\text{-}137)$$

$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ ist die Steigung der *Sublimationsdruckkurve* bei der Temperatur T, $\overline{V}_{\mathrm{II}}$, $\overline{V}_{\mathrm{I}}$ sind die molaren Volumina des betrachteten Stoffs im gasförmigen und festen Aggregatzustand und $\Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,g}}$ ist seine molare Sublimationsenthalpie. Sie entspricht am Tripelpunkt der Summe aus Schmelzenthalpie $\Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,l}}$ und Verdampfungsenthalpie $\Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}$

$$\Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,g}} = \Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,l}} + \Delta\overline{h}_{\mathrm{l,\,g}}\,. \qquad (1\text{-}138)$$

Die für die Dampfdruckkurve vorgenommenen Vereinfachungen $\overline{V}_{\mathrm{II}} \gg \overline{V}_{\mathrm{I}}$ und $\overline{V}_{\mathrm{II}} \approx \overline{R} \cdot T/p$ gelten auch für die Sublimationsdruckkurve, und zwar meist noch besser. Aus Gl. 1-137 ergibt sich dann die folgende Näherungsgleichung für die Sublimationsdruckkurve

$$\ln p = -\frac{\Delta\overline{h}_{\mathrm{s,\,g}}}{\overline{R}} \cdot \frac{1}{T} + \mathrm{const}\,. \qquad (1\text{-}139)$$

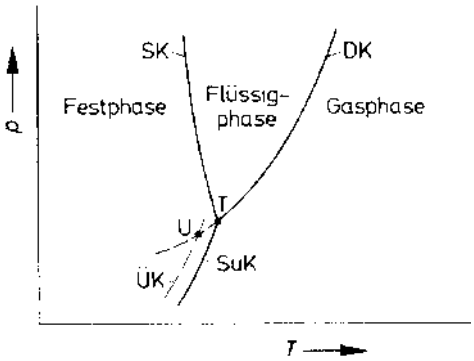


Abb. 1-34. p,T-Diagramm eines Einkomponentensystems.
T Tripelpunkt,
SK Schmelzdruckkurve,
DK Dampfdruckkurve,
SuK Sublimationsdruckkurve,
ÜK Übersättigungskurve,
U Unterkühlungspunkt (nach [7.1]),
p Dampfdruck,
T Temperatur.

Ist der Dampfdruck des betrachteten Feststoffs am Tripelpunkt gleich 1,013 bar oder größer, so sublimiert der Feststoff bei Atmosphärendruck („einfache Sublimation“, Tab. 1-16). Die weitaus meisten Stoffe weisen dagegen am Tripelpunkt im festen Aggregatzustand wesentlich geringere Dampfdrücke auf als 1,013 bar, so daß für sie nur eine Sublimation unter Vakuum oder mit Trägergas als Hilfsstoff möglich ist.

Wird Dampf bei konstantem Druck unterhalb des Tripelpunktdrucks abgekühlt, so wird meist nicht sofort nach Überschreiten der Sublimationsdruckkurve Feststoff auskristallisieren, sondern erst nach Passieren der etwa parallel zur Sublimationsdruckkurve verlaufenden Übersättigungskurve (Desublimationsverzug, Abb. 1-34).

Tab. 1-16. Sublimations- und Schmelzdaten einfach sublimierender Substanzen [7.1].

Substanz	Sublimationstemperatur für einen Sublimationsdruck von 1,013 bar (°C)	Schmelztemperatur (°C)	Schmelzdruck (bar)
Azetylen	–83,6	–81,8	1,18
Kohlendioxid	–78,5	–56,6	5,28
Uranhexafluorid	56,4	69,2	2,03
Aluminiumchlorid	177,8	190,0	2,54
Ammoniumchlorid	337,8	520,0	35,0

Dies ist eine ähnliche Erscheinung wie die Überlöslichkeit beim Auflösen von Feststoff in Lösungsmitteln (s. Abschn. 1.4.5).

Liegt der Dampfdruck zwischen dem Druck im Schnittpunkt der über den Tripelpunkt hinaus verlängerten Dampfdruckkurve, der Übersättigungskurve und dem Tripelpunktdruck, so kondensiert Dampf, desublimiert aber nicht.

1.4.4.2 Phasengleichgewicht Gasphase – Festphase bei Adsorption/Desorption und konvektiver Feststofftrocknung (Adsorptionsgleichgewicht)

Gas- und Dampfmoleküle *(Adsorptivmoleküle)* können an der Oberfläche grenzflächenaktiver Feststoffe *(Adsorbentien)* festgehalten werden (s. Kap. 4). Die Bindung zwischen dem aufnehmenden Feststoff und den seine Oberfläche beladenden Komponenten der Dampf- bzw. Gasphase wird bei der physikalischen Adsorption (Physisorption) durch Van-der-Waalssche Kräfte – meist elektrostatische Kräfte oder Dispersionskräfte – bewirkt; bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) gehen Adsorbens und *Adsorpt* (gebundene Form des Adsorptivs) eine chemische Verbindung ein, wobei Valenzkräfte für die Bindung sorgen.

Die Aufnahme von Adsorptiven durch das Adsorbens ist dann beendet, wenn sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Bei gegebenen Betriebsbedingungen Druck und Temperatur hat das Adsorbens dann seine Sättigung an Adsorpt erreicht.

Das *Adsorptionsgleichgewicht* wird gekennzeichnet durch die Adsorptivkonzentration in der Gasphase und die zugehörige Gleichgewichts-Adsorptbeladung der Festphase. Für seine grafische Darstellung werden in der Verfahrenspraxis bei Bindung einer Adsorptivkomponente drei Möglichkeiten genutzt, Adsorptionsisotherme, Adsorptionsisobare und Adsorptionsisostere (Abb. 1-35 und 1-36):

- *Adsorptionsisotherme*
  Auftragung der Beladung X_i des Adsorbens an Adsorpt über dem Partialdruck p_i des Adsorptivs in der Gasphase, wobei anstelle von Beladungen und Partialdrücken auch andere Konzentrationsmaße gewählt werden können. Der Partialdruck p_i wird manchmal auch durch das Verhältnis $p_i/p_{0,i}$, das in der Trocknungstechnik als *relative Feuchte* φ_i bekannt ist, ersetzt. ($p_{0,i}$ Sattdampf- oder Sättigungsdruck des Adsorptivs zur Bezugstemperatur ϑ),
- *Adsorptionsisobare*
  Auftragung der Adsorptbeladung X_i über der Temperatur für konstant gehaltenen Adsorptivpartialdruck p_i,
- *Adsorptionsisostere*
  Auftragung der Temperatur über dem Adsorptivpartialdruck p_i mit der Adsorptbeladung X_i als Parameter.

(Manchmal ist auch eine logarithmische Auftragung der genannten Größen sinnvoll).

Abb. 1-37 zeigt einige charakteristische Verläufe der Adsorptionsisothermen, die je

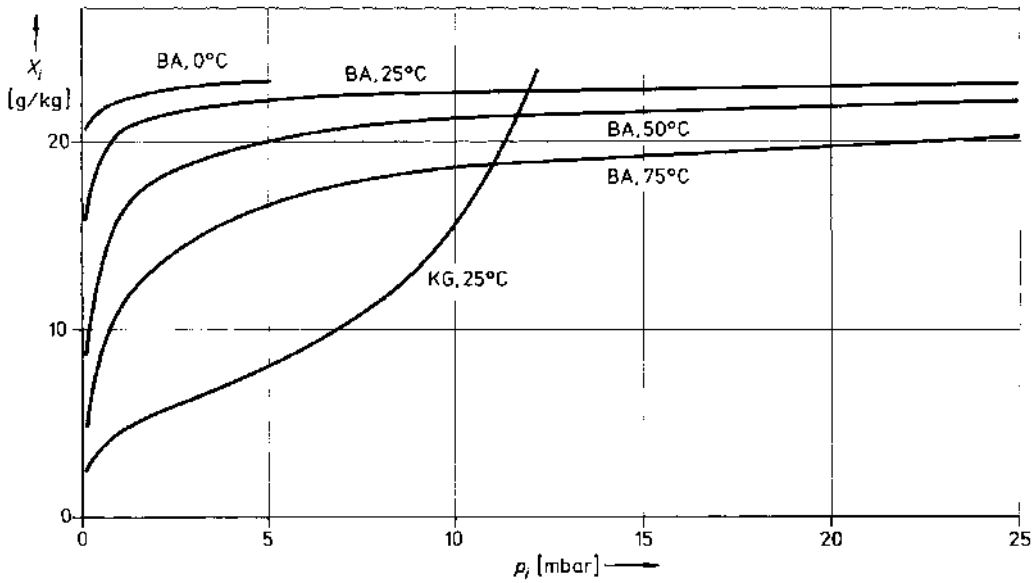


Abb. 1-35. Adsorptionsisothermen für Wasser an Molekularsieb Baylith T 144 (Na-Form, $3 \cdot 10^{-10}$ m) und Kieselgel [4.23].
KG Kieselgel,
BA Baylith,
X_i Wasserbeladung des Adsorbens,
p_i Wasserdampf-Partialdruck.

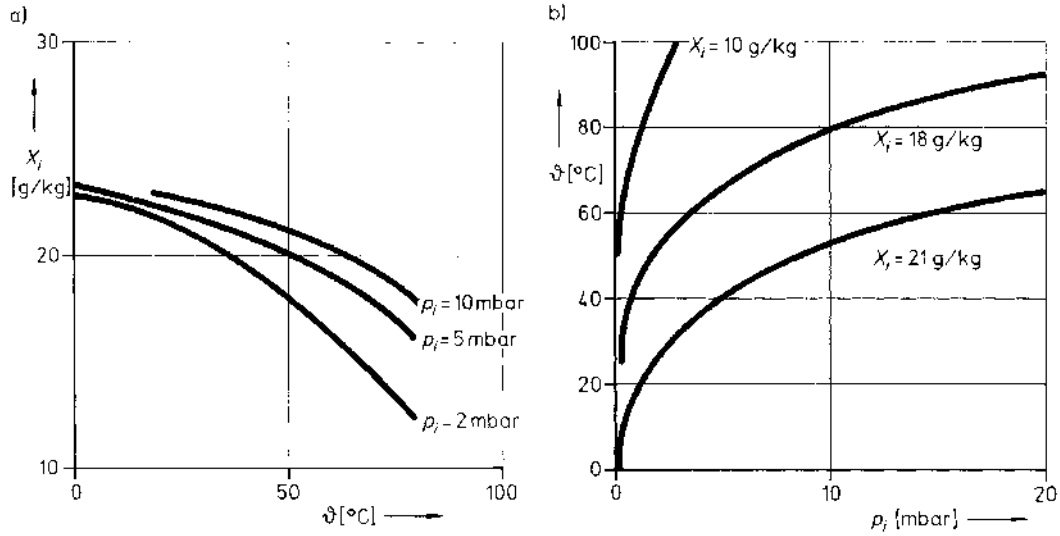


Abb. 1-36. Adsorptionsisobare (a) und Adsorptionsisostere (b) für Wasser an Molekularsieb Baylith T 144 (Na-Form, $3 \cdot 10^{-10}$ m) [4.23].
X_i Wasserbeladung,
ϑ Temperatur,
p_i Wasserdampf-Partialdruck.

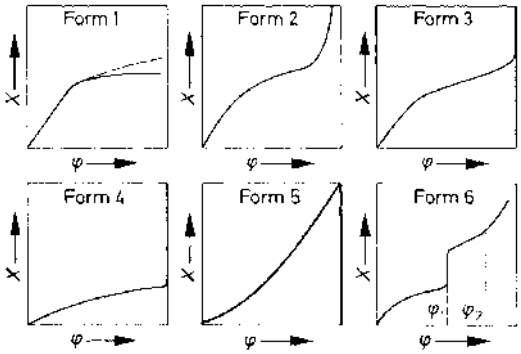


Abb. 1-37. Charakteristische Sorptionsisothermen*).

Form 1 Reine Adsorption mit ein- oder mehrmolekularer Belegung der Adsorbensoberfläche,

Form 2 Adsorption und Kapillarkondensation,

Form 3 Adsorption und Kapillarkondensation, bei höheren Gutsfeuchten nichthygroskopisches Gutsverhalten,

Form 4 reine Adsorption bei niedrigen Gutsfeuchten, danach nichthygroskopisches Gutsverhalten,

Form 5 Adsorptionsisotherme mit für die Adsorptivaufnahme ungünstigem Verlauf,

Form 6 Adsorption bis φ_1, bei φ_1 Hydratbildung (für Wasser als Feuchte), danach bis φ_2 Adsorption und ab $\varphi > \varphi_2$ Kapillarkondensation.

*) Darstellung nach KNEULE [5.2].

nach Porensystem des Adsorbens und seiner Wechselwirkung mit dem Adsorptiv zustandekommen.

Abb. 1-38 zeigt Adsorptionsisothermen ausgewählter Adsorptiv/Adsorbens-Systeme und eine Zusammenfassung der die Adsorptionskapazität wesentlich beeinflussenden System- bzw. Betriebsparameter. Die Adsorptivbeladung (Adsorptionskapazität) eines Adsorbens wächst mit steigender Adsorptivkonzentration der abgebenden Gasphase und sinkender Betriebstemperatur (Abb. 1-38 a). Die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens für unterschiedliche Adsorptive wächst mit deren steigender Molmasse und höherem Siedepunkt (Abb. 1-38 b). Bei Aktivkohlen ist in Anwesenheit von Wasserdampf in der abgebenden Gasphase mit einer Minderung der Adsorptivbeladung zu rechnen, wenn die relative Feuchte größer ist als ca. 50 % (Abb. 1-38 c). Bei makroporösen Polymeren und hydrophoben Zeolithen spielt die relative Feuchte der Abgeberphase dagegen kaum eine Rolle (Abb. 1-38 d) [1.128].

Die Adsorptionsisothermen sind auch bei der Konvektionstrocknung feuchter Festgüter gleichgewichtskennzeichnend. Das abgebende bzw. aufnehmende Adsorbens ist dann das Festgut, als Adsorptiv bzw. Adsorpt wirkt die Feuchte, häufig Wasser. Ein Festgut ist dann hygroskopisch, wenn der Gleichgewichtspartialdruck p_i der Feuchte im Gasraum über dem

Abb. 1-38. Adsorptionsisothermen ausgewählter Adsorptiv/Adsorbens-Systeme bei Umgebungsdruck. Beeinflussung der Adsorptionskapazität durch System- und Betriebsparameter *(adsorption isotherms)*[*]. ▶

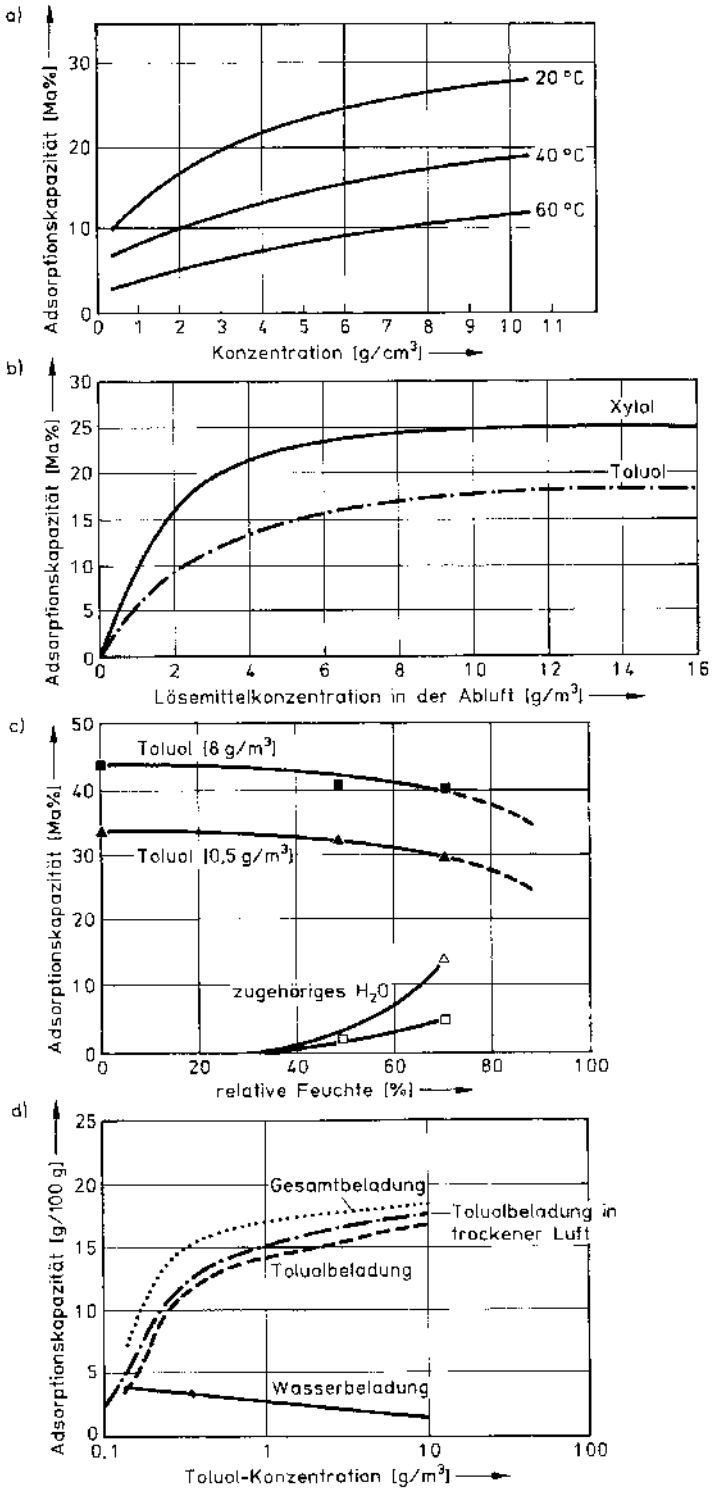
a) Adsorptionsisothermen des Stoffsystems Schwefelkohlenstoff/Supersorbon-Aktivkohle. Einfluß der Adsorptivkonzentration in der Gasphase und der Betriebstemperatur auf die Adsorptionskapazität.

b) Adsorptionsisothermen von Xylol (Molmasse 106,17 kg/kmol; Siedepunkt ca. 140 °C) und Toluol (Molmasse 92,14 kg/kmol; Siedepunkt 92,14 °C) mit Bonopore (auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol aufgebaute Polymere) als Adsorbens. Einfluß von Molmasse und Siedepunkt auf die Adsorptionskapazität. Betriebstemperatur 20 °C. (Nach Unterlagen der Fa. PLINKE, Bad Homburg).

c) Adsorptionskapazität für das Stoffsystem Toluol/Aktivkohle in Anwesenheit von Wasserdampf in der Gasphase. Betriebstemperatur 20 °C. Einfluß der relativen Feuchte auf die Toluol-Adsorptionskapazität.

d) Coadsorption von Toluol und Wasserdampf an DAY-Zeolith (hydrophober Zeolith; Ersatz von Aluminiumoxid durch Siliciumdioxid im Gitter). Adsorptionsisothermen bei 20 °C und 70% relative Feuchte. (Nach Unterlagen der Fa. DEGUSSA, Frankfurt/Main).

*) Darstellung nach KRILL [1.128].


a)
Adsorptionskapazität [Ma%]
20 °C
40 °C
60 °C
Konzentration [g/cm³]
b)
Adsorptionskapazität [Ma%]
Xylol
Toluol
Lösemittelkonzentration in der Abluft [g/m³]
c)
Adsorptionskapazität [Ma%]
Toluol [8 g/m³]
Toluol [0,5 g/m³]
zugehöriges H₂O
relative Feuchte [%]
d)
Adsorptionskapazität [g/100 g]
Gesamtbeladung
Toluolbeladung in trockener Luft
Toluolbeladung
Wasserbeladung
Toluol-Konzentration [g/m³]

Gut kleiner ist als ihr auf die gleiche Gutsoberflächentemperatur bezogener Sattdampfdruck $p_{0,i}$. Beim hygroskopischen Gut hängt p_i nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch von dessen Feuchte. Sie ist sorptiv an das Gut gebunden und ist somit in einem niedrigeren Energiezustand als die Flüssigkeit. Beim Trocknen des hygroskopischen Feuchtguts muß daher spezifisch nicht nur die Verdampfungsenthalpie der Feuchte, sondern auch die Bindungsenergie aufgewandt werden. Ein Festgut ist dann nicht hygroskopisch, wenn $p_i\, p_{0,i}$ entspricht; p_i ist dann nur noch eine Funktion der Temperatur. Beim Trocknungsvorgang ist nur die Verdampfungswärme aufzubringen.

Eine im Sinne der Adsorption aus Gasgemischen mit niedriger Adsorptivkonzentration günstig verlaufende Adsorptionsisotherme weist bereits bei kleinen Adsorptivpartialdrücken große Werte der Adsorptbeladung auf; sie mündet im Koordinatenursprung mit annähernd vertikaler Tangente.

Sind Partialdruck p_i bzw. relative Sättigung φ_i bei einer bestimmten Adsorptbeladung X_i größer als ihre Gleichgewichtswerte, so erfolgt Adsorption; sind sie kleiner, so desorbiert Adsorpt von der Adsorbensoberfläche. Ist φ_i gerade gleich 1, so kondensiert das Adsorptiv. Besitzt das Adsorbens ein Kapillarsystem mit kleinen Porendurchmessern, so tritt schon bei $\varphi_i < 1$ bei benetzendem Adsorptiv Kondensation, *Kapillarkondensation* auf. Nach der Gibbs-Kelvin-Gleichung

$$\ln \frac{(p_{0,i})_r}{p_{0,i}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M_i}{\overline{\mathrm{R}} \cdot T \cdot \varrho_{1,i} \cdot r} \qquad (1\text{-}140)$$

ist nämlich der Adsorptivdampfdruck $(p_{0,i})_r$ an der konkaven Oberfläche einer benetzenden Adsorptivflüssigkeit in einer Kapillaren mit dem Radius r kleiner als ihr Dampfdruck $p_{0,i}$ über einer ebenen Bezugsfläche.

In Gl. 1-140 bedeuten:

σ Oberflächenspannung, in N/m,
M_i molare Masse des Adsorptivs, in kg/kmol,
$\varrho_{1,i}$ Dichte der Adsorptivflüssigkeit, in kg/m^3,
r Krümmungsradius, in m, bei Benetzung (konkave Oberfläche) mit negativem Vorzeichen, bei Nichtbenetzung (konvexe Oberfläche) mit positivem Vorzeichen in Gl. 1-140 einzusetzen.

Bei nicht benetzenden Adsorptiven ist $(p_{0,i})_r > p_{0,i}$, Kapillarkondensation tritt bei ihnen nicht auf. Durch die Kapillarkondensation wird die Sättigungsbeladung $X_{\max}$ am Adsorpt bei einmolekularer Belegung der Adsorbensoberfläche beträchtlich überschritten (Abb. 1-39).

Die Adsorptionsisotherme läßt sich experimentell mit Hilfe volumetrischer oder gravimetrischer Methoden bestimmen. Außerdem gibt es spezielle Methoden, die die Änderung einer der Oberflächenbelegung des Adsorbens mit Adsorpt proportionalen Eigenschaft verwenden (s. hierzu [1.32] bzw. [4.1, 4.2]).

Die spezifische Oberfläche von Adsorbentien läßt sich z. B. mit Hilfe der in [1.149, 1.150] beschriebenen BET-Methoden auf der Grundlage der Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption bestimmen.

Für die Korrelation und Extrapolation von Gleichgewichtsdaten bei der Adsorption von einer Adsorptivkomponente haben sich die in Tab. 1-17 aufgelisteten Ansätze bewährt.

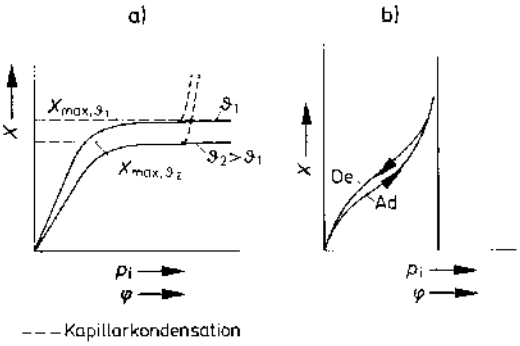


Abb. 1-39. Adsorptionsisotherme (a), Sorptionshysterese (b).
Ad Adsorptionsisotherme,
De Desorptionsisotherme,
X Beladung des Adsorbens an Adsorpt,
p_i Gleichgewichtspartialdruck,
φ relative Feuchte.

Tab. 1-17. Ansätze zur Korrelation und Extrapolation von Gleichgewichtsdaten bei der Einkomponentenadsorption.

- Freundlich-Ansatz [1.33]

  $X = k_1 \cdot \varphi^{k_2}$

  k_1, k_2 experimentell zu bestimmende temperaturabhängige Konstanten. Freundlich-Ansatz gültig zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen der Form 5 in Abb. 1-37.

- Langmuir-Ansatz [1.34]

  $$X = \frac{k_A \cdot X_{max} \cdot \varphi}{1 + k_A \cdot \varphi}$$

  k_A Adsorptionskoeffizient, X_{max} Maximalbeladung bei einmolekularer Adsorbensbelegung durch Adsorpt

  $$k_A = k \cdot \exp\left[\frac{(\Delta\overline{h}_{Ad} - \Delta\overline{h}_{l,g})}{\overline{R} \cdot T}\right]$$

  k adsorptionssystemspezifische Konstante (häufig $k \approx 1$);
  $\Delta\overline{h}_{Ad}$ Adsorptionsenthalpie, $\Delta\overline{h}_{l,g}$ Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs.
  Langmuir-Ansatz gültig bis zur einmolekularen Belegung der Adsorbensoberfläche.
  k_A und X_{max} experimentell zu bestimmen!

- Brunauer, Emmet, Teller-Ansatz („BET"-Ansatz) [1.36]

  $$X = X_{max} \cdot \frac{k_A \cdot \varphi}{1-\varphi} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot \varphi^n + n \cdot \varphi^{n+1}}{1 + (k_A - 1) \cdot \varphi - k_A \cdot \varphi^{n+1}}$$

  (Im Bereich $0 < \varphi < 0{,}35$ Vereinfachung gemäß

  $$X = \frac{X_{max} \cdot k_A \cdot \varphi}{(1-\varphi) \cdot (1 - \varphi + k_A \cdot \varphi)}.$$

  Eine Umformung liefert

  $$\frac{1}{X} \cdot \frac{\varphi}{1-\varphi} = \frac{1}{X_{max} \cdot k_A} + \frac{k_A - 1}{X_{max} \cdot k_A} \cdot \varphi$$

  als Linearzusammenhang im $1/X \cdot \varphi/(\varphi - 1)$, φ-Diagramm.
  Basis für die Bestimmung der BET-Oberfläche [4.26]).

  n Zahl der Adsorptmolekellagen auf dem Adsorbens (Zahl der Schichten)
  (für $n = 1$ Langmuir-Ansatz).
  BET-Ansatz gültig für mehrschichtige Adsorbensbelegung.
  Abgewandelter BET-Ansatz gemäß [1.36] auch anwendbar auf Systeme mit Kapillarkondensation.

- Dubinin-Ansatz [1.37]

  $$\frac{V}{V_0} = \exp\left[-C\left\{\frac{\overline{R} \cdot T}{\beta} \cdot \ln\frac{p_i}{p_{0,i}}\right\}^m\right]$$

  V adsorbiertes Volumen an Adsorpt,
  V_0 Adsorptsättigungsvolumen bei $\varphi = 1$,
  C Strukturfaktor (abhängig von der Porenstruktur des Adsorbens),
  β Affinitätskoeffizient, m adsorptionssystemabhängiger Exponent.

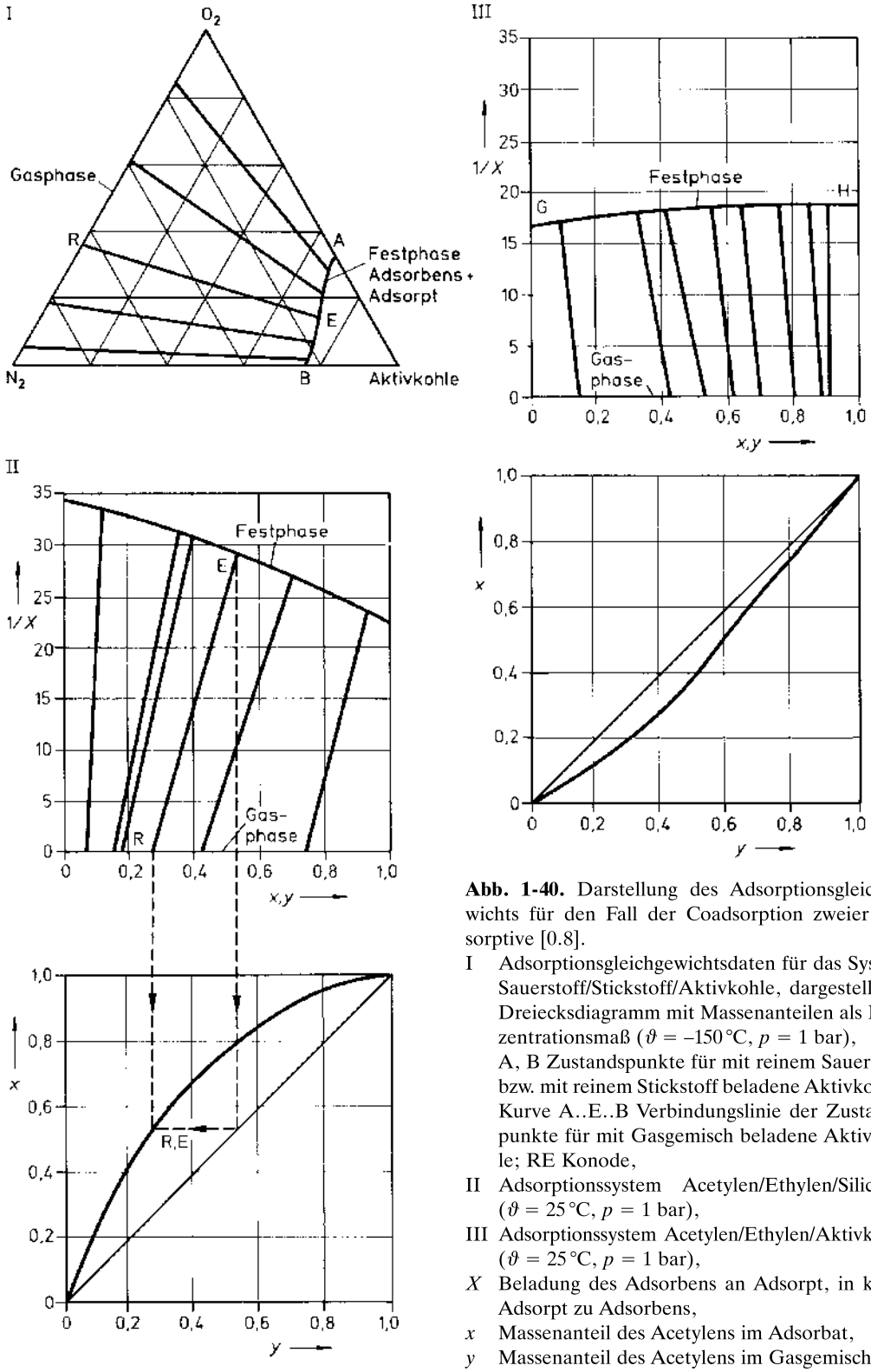


Abb. 1-40. Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts für den Fall der Coadsorption zweier Adsorptive [0.8].

I Adsorptionsgleichgewichtsdaten für das System Sauerstoff/Stickstoff/Aktivkohle, dargestellt im Dreiecksdiagramm mit Massenanteilen als Konzentrationsmaß ($\vartheta = -150\,°C$, $p = 1$ bar), A, B Zustandspunkte für mit reinem Sauerstoff bzw. mit reinem Stickstoff beladene Aktivkohle, Kurve A..E..B Verbindungslinie der Zustandspunkte für mit Gasgemisch beladene Aktivkohle; RE Konode,

II Adsorptionssystem Acetylen/Ethylen/Silicagel ($\vartheta = 25\,°C$, $p = 1$ bar),

III Adsorptionssystem Acetylen/Ethylen/Aktivkohle ($\vartheta = 25\,°C$, $p = 1$ bar),

X Beladung des Adsorbens an Adsorpt, in kg/kg Adsorpt zu Adsorbens,

x Massenanteil des Acetylens im Adsorbat,

y Massenanteil des Acetylens im Gasgemisch.

Neue Beziehungen zur Berechnung von Adsorptionsisotherme und Adsorptionsenthalpie werden in [1.129] angegeben.

Bei der experimentellen Aufnahme von Sorptionsisothermen stellt man oftmals einen etwas differierenden Verlauf fest, je nachdem, ob man die Adsorption oder die Desorption beim Experiment zugrundelegt. Diese *Sorptionshysterese* ist für die Festlegung der für die verfahrenstechnische Auslegung von Adsorbern und thermischen Trocknern zu verwendende Sorptionsisotherme zu beachten (Abb. 1-39). Sie findet ihre Begründung in der oben angesprochenen Kapillarkondensation.

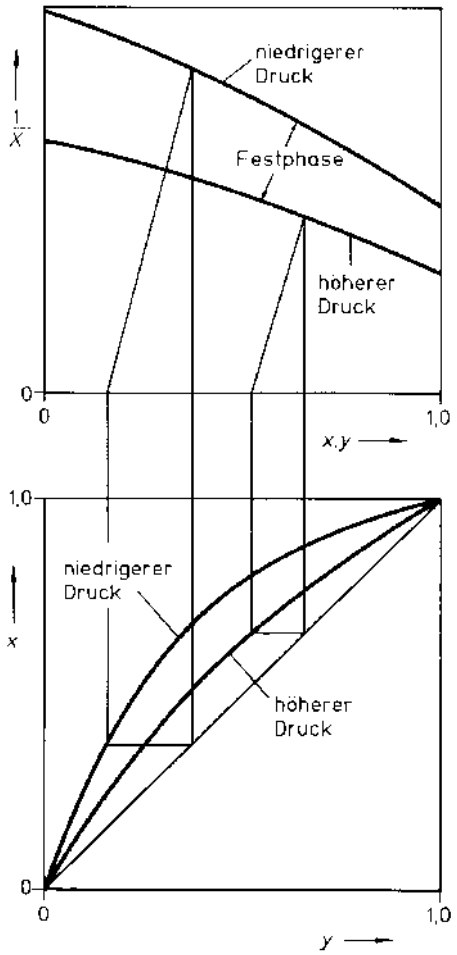


Abb. 1-41. Einfluß des Drucks auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen bei der Coadsorption zweier Gase [0.8].
X Beladung des Adsorbens an Adsorpt,
x Massenanteil der besser adsorbierten Komponente im (adsorbensfreien) Adsorbat,
y Massenanteil der besser adsorbierten Komponente im Gasgemisch.

Werden aus einem Gasgemisch zwei Komponenten als Adsorptive durch ein Adsorbens aufgenommen, kann das Adsorptionsgleichgewicht in Dreieckskoordinaten, als $1/X$, y- und als y, x-Stoffmengen- bzw. Massenanteil-Diagramm wiedergegeben werden. Abb. 1-40 zeigt einige praktische Beispiele nach [0.8].

Aus Abb. 1-41 geht der Einfluß des Adsorptionsbetriebsdrucks hervor.

Eine Zusammenstellung von derzeit publizierten Adsorptionsgleichgewichtsdaten für Binär- und Ternärgasgemische wird in [1.40] gegeben.

Die Berechnung von Zwei- und Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichten kann mit Hilfe der in Tab. 1-18 genannten Ansätze erfolgen.

1.4.5 Phasengleichgewicht Flüssigphase – Festphase

1.4.5.1 Löslichkeit fester Stoffe in flüssigen Lösungsmitteln

Wird ein fester, amorpher oder kristalliner Stoff in einem Lösungsmittel molekulardispers aufgelöst, so entsteht zunächst bei entsprechend hohem Überschuß an Lösungsmittel eine verdünnte Lösung, eine homogene Phase. Diese verdünnte Lösung kann weiter Feststoff aufnehmen, und zwar so lange, bis sie an diesem Feststoff gesättigt ist und zur gesättigten Lösung wird. Das Grenzaufnahmevermögen des Lösungsmittels am gelösten Stoff, die *Grenzlöslichkeit* oder einfach *Löslichkeit*, ist erreicht. Das Lösungsgleichgewicht hat sich eingestellt.

Die Löslichkeit hängt bei einem betrachteten System gelöster Stoff – Lösungsmittel von der Temperatur, vom molaren Kristall – Lö-

Tab. 1-18. Ansätze zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten für Zwei- und Mehrkomponentensysteme.

- Modifizierter Langmuir-Ansatz [1.40]:

$$X_i = \frac{k_i \cdot p_i^e \cdot X_{\max,\,i}}{1 + \sum_i^m k_i \cdot p^e{}_i}$$

e experimentell zu bestimmender Anpassungsparameter,

$X_{\max,\,i}$ monomolekulare Beladung der Komponente i bzw. aller m Komponenten (keine einheitliche Festlegung!),

k_i Adsorptionskoeffizient der i-ten Komponente (zu ermitteln aus der Adsorptionsisothermen für i),

- Modifizierter Dubinin-Ansatz [1.41],

- *Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST) nach MYERS und PRAUSNITZ [1.42], *Real Adsorbed Solution Theory* nach COSTA et al. [1.43].

sungsmittelanteil und damit von der Kristallform und geringfügig auch vom Druck ab. Im allgemeinen nimmt die Löslichkeit bei unveränderter Kristallform mit höherer Temperatur zu. Erhöhter Druck begünstigt dann die Löslichkeit, wenn das molare Volumen des Feststoffs beim Lösen abnimmt.

In Abb. 1-42 ist ein Ausschnitt des Zustandsdiagramms eines binären Systems Lösungsmittel – gelöster Stoff ohne Solvatbildung mit Eutektikum schematisch dargestellt. Das *Eutektikum* wird bei wäßrigen Lösungen *Kryohydrat* genannt. Es tritt bei allen Systemen Lösungsmittel – gelöster Stoff auf.

Kühlt man eine Lösung gemäß A ab, so kristallisiert beim Erreichen der Löslichkeitskurve LK gelöster Stoff aus, wenn man von einer Lösungsübersättigung absieht. Hierdurch wird der Anteil des Lösungsmittels in der Lösung erhöht; die Zustandsänderung der Lösung beim Abkühlen wird durch die Löslichkeitskurve LK bis zum Eutektikum E dargestellt. Ist E erreicht, so erstarrt die gesamte Lösung.

Kühlt man dagegen eine Lösung gemäß B ab, so gefriert bei Erreichen der Eiskurve EK festes Lösungsmittel aus. Die Lösung erfährt dabei eine Anreicherung an gelöstem Stoff (Konzentrieren von Lösungen durch Ausfrieren von Lösungsmittel). Ihre Zustandsänderung beim Abkühlen wird durch die Eiskurve EK bis zum Eutektikum E dargestellt.

Über den eutektischen Punkt E hinaus ist durch weitere Abkühlung keine weitere Abtrennung von Lösungsmittel oder gelöstem Stoff mehr möglich. Die eutektische Temperatur begrenzt also die Kühlungskristallisation nach unten. Je mehr man sich bei der Kühlungskristallisation dem Eutektikum nähert, desto schwieriger wird es, Gelöstes aus der Lösung abzutrennen.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird durch die Löslichkeitskurve LK wiedergegeben. In der Kristallisationspraxis drückt man die Löslichkeit meist als Beladung X (angegeben in kg/kg) des Lösungsmittels an gelöstem Stoff aus. Die Sättigungsbeladung oder Löslichkeit X, über der Temperatur ϑ aufgetragen, führt zum *Temperatur-Löslichkeits-Diagramm* mit $X(\vartheta)$ als der *theoretischen Löslichkeitskurve* oder *Sättigungslinie* (Abb. 1-43).

Kühlt man gemäß Abb. 1-44 eine Lösung ohne Kristallkeim vorsichtig ab, so stellt man folgendes fest: trotz Überschreiten der Sättigungslinie fällt nicht sofort gelöster Stoff aus, sondern erst in Form einzelner Kristallkeime beim Überschreiten der ersten Überlöslichkeitskurve und spontan in Form vieler

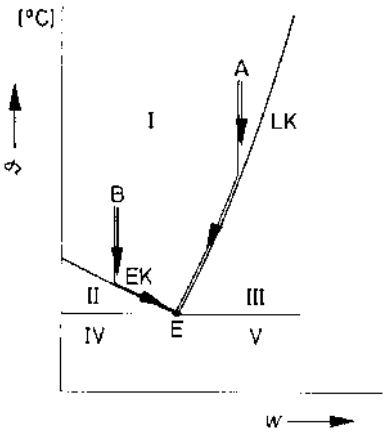


Abb. 1-42. Ausschnitt aus dem Zustandsschaubild eines binären Systems Lösungsmittel-gelöster Stoff mit Eutektikum ohne Solvatbildung.
EK Eiskurve,
LK Löslichkeitskurve,
I Bereich der homogenen Lösung,
II Bereich der beiden Phasen Lösung und festes Lösungsmittel als Bodenkörper,
III Bereich der beiden Phasen Lösung und festes Gelöstes als Bodenkörper,
IV Bereich der Festphase Lösungsmittel und Eutektikum,
V Bereich der Festphase Gelöstes und Lösungsmittel,
E Eutektikum (Kryohydrat),
ϑ Temperatur,
w Massenanteil des gelösten Stoffs in der Lösung.
→ Zustandsänderung der Lösungen gemäß A bzw. B beim Abkühlen.

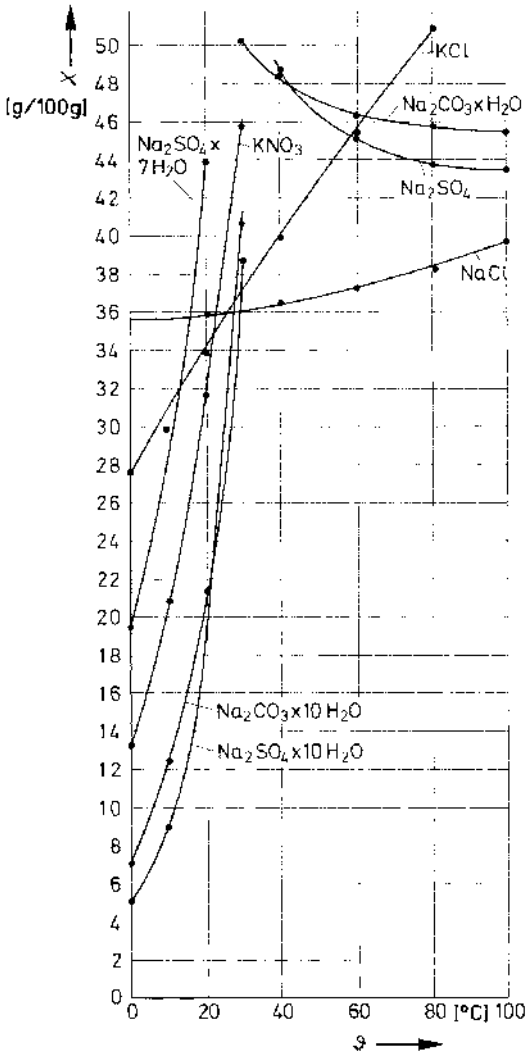


Abb. 1-43. Temperatur-Löslichkeits-Diagramm, Löslichkeitskurven verschiedener Salze für Wasser als Lösungsmittel*).
X Beladung des Lösungsmittels an gelöstem Stoff, in g/100 g wasserfreier Stoff in Wasser,
ϑ Temperatur.

*) Darstellung nach PERRY [0.17].

Kleinstkristalle beim Überschreiten der zweiten Überlöslichkeitskurve. Auf den Bereich der stabilen ungesättigten Lösung folgt also zwischen Sättigungslinie und zweiter Überlöslichkeitskurve (Übersättigungsgrenzlinie) der Bereich der metastabilen übersättigten Lösung. An ihn schließt sich der Bereich der labilen spontanen Keimbildung an, der Bereich des labilen Zwei- oder Mehrphasensystems.

Die Breite des für die praktische Kristallisation wichtigen metastabilen Bereichs hängt von Betriebsparametern wie Lösungskonzentration, Rührintensität im Kristallisator, Abkühlgeschwindigkeit, Ausgangstemperatur, Kristallkeimzahl und Kristallisatordaten wie Oberflächenbeschaffenheit ab. Im metastabilen Bereich kristallisiert aus einer übersättig-

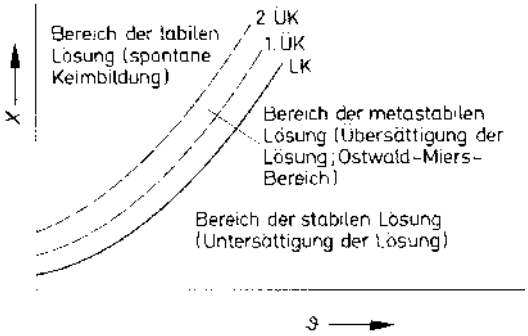


Abb. 1-44. Temperatur-Löslichkeits-Diagramm.
LK theoretische Löslichkeitskurve (Sättigungslinie),
1. ÜK erste Überlöslichkeitskurve
2. ÜK zweite Überlöslichkeitskurve
X Löslichkeit,
ϑ Temperatur.

ten Lösung kaum Gelöstes aus, wenn keine Impfkristalle beim Überschreiten der Löslichkeitskurve vorliegen. Sind dagegen solche Kristallkeime beim Eintritt in den metastabilen Bereich vorhanden, findet in ihm ein Abbau der Lösungsübersättigung statt. Dies geschieht, indem die Übersättigung zum Teil an diese Kristallkeime abgegeben wird und indem auch wenige neue Kristallkeime gebildet werden. Es tritt also Kristallwachstum und Keimbildung ein, beide abhängig von der Lösungsübersättigung (s. Abschn. 7.2.3).

Daten und bibliographische Hinweise zur Löslichkeit von Feststoffen in Lösungsmitteln für den praktischen Gebrauch bei der Auslegung von Lösungskristallisatoren sind u. a. in [0.17, 1.46 bis 1.50, 7.2] zu finden. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sei auf [1.111] verwiesen.

1.4.5.2 Schmelzdruckkurve

Das Phasengleichgewicht Flüssigphase – Festphase eines reinen Stoffs wird ausgedrückt durch die Schmelzdruckkurve *p(T)* im Zustandsdiagramm für diesen Stoff (s. Abb. 1-15). Sie verbindet als Gleichgewichtskurve Zustandspunkte koexistierender, im Phasengleichgewicht befindlicher Flüssigphasen und Festphasen des Stoffs. Die Kenntnis ihres Verlaufs ist wichtig für die Kristallisation aus der Schmelze.

Die Schmelzdruckkurve läßt sich ebenso wie die Dampfdruckkurve und Sublimationsdruckkurve auf der Basis der verallgemeinerten Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON (Gl. 1-74) angeben

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta \overline{h}_{\mathrm{s,l}}}{T \cdot (\overline{V}_{\mathrm{l}} - \overline{V}_{\mathrm{s}})} . \tag{1-141}$$

Hierin sind $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ die Steigung der Schmelzdruckkurve, $\Delta \overline{h}_{\mathrm{s,l}}$ die temperatur- und druckabhängige molare Schmelzenthalpie des Stoffs, $\overline{V}_{\mathrm{l}}$, $\overline{V}_{\mathrm{s}}$ die molaren Volumina im flüssigen und festen Aggregatzustand und T die Gleichgewichtstemperatur. Die beiden molaren Volumina $\overline{V}_{\mathrm{l}}$ und $\overline{V}_{\mathrm{s}}$ unterscheiden sich kaum. Die Vernachlässigung von $\overline{V}_{\mathrm{l}}$ gegen $\overline{V}_{\mathrm{s}}$ oder umgekehrt und daraus resultierende Vereinfachungen von Gl. 1-141 sind daher nicht zulässig. Die Differenz der molaren Volumina $\Delta \overline{V}$ ist

$$\Delta \overline{V} = \overline{V}_{\mathrm{l}} - \overline{V}_{\mathrm{s}} = \left(\frac{1}{\varrho_{\mathrm{l}}} - \frac{1}{\varrho_{\mathrm{s}}}\right) \cdot M = \frac{M}{\varrho_{\mathrm{l}} \cdot \varrho_{\mathrm{s}}} (\varrho_{\mathrm{s}} - \varrho_{\mathrm{l}}) . \tag{1-142}$$

Man muß je nach Vorzeichen dieser Differenz $\Delta \overline{V}$ zwei Fälle für den Verlauf der Schmelzdruckkurve unterscheiden:

Fall 1: $\Delta \overline{V} > 0$, $\overline{V}_{\mathrm{l}} > \overline{V}_{\mathrm{s}}$, $\varrho_{\mathrm{l}} < \varrho_{\mathrm{s}}$.

Mit Gl. 1-141 folgt dann $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p > 0$, das heißt, die Schmelztemperatur steigt mit steigendem Druck. Dieser Fall trifft für die weitaus meisten Substanzen, besonders für die meisten Metalle zu.

Fall 2: $\Delta \overline{V} < 0$, $\overline{V}_{\mathrm{l}} < \overline{V}_{\mathrm{s}}$, $\varrho_{\mathrm{l}} > \varrho_{\mathrm{s}}$.

Mit Gl. 1-141 folgt dann $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p < 0$, das heißt, die Schmelztemperatur sinkt mit steigendem Druck. Dieser Fall trifft beispielsweise für Wasser, Gallium, Bismut zu.

Bei manchen Substanzen wechselt $\Delta \overline{V}$ mit steigendem Druck sein Vorzeichen von plus

nach minus, zum Beispiel bei Rubidium, Caesium und Graphit. Für $\Delta\overline{V} = 0$ bzw. $\varrho_l = \varrho_s$, also an der Stelle des Vorzeichenwechsels, weist dann die Schmelzdruckkurve ein Temperaturmaximum auf.

Für die Festlegung von Schmelzdruckkurven gibt es verschiedene Näherungsansätze, die in [1.88] kritisch bewertet werden.

1.4.5.3 Gefrierpunktserniedrigung

Wie die Siedepunktserhöhung ist auch die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen nichtflüchtiger Stoffe eine Folge der Dampfdruckerniedrigung dieser Lösungen gegenüber reinen Lösungsmitteln. Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT einer Lösung entspricht gemäß Abb. 1-45 der Temperaturdifferenz $T_0 - T$. T_0 ist der Gefrierpunkt (Schmelzpunkt, Festpunkt, Erstarrungspunkt) des reinen Lösungsmittels. T_0 ist also die Temperatur, bei der die Flüssigphase des Lösungsmittels den gleichen Dampfdruck aufweist wie seine Festphase. T_0 ist durch den Schnittpunkt A von Dampfdruckkurve DK und Sublimationsdruckkurve

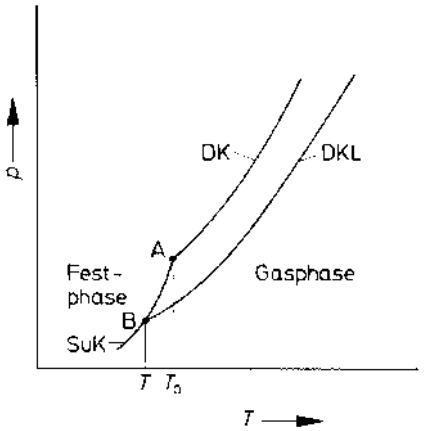


Abb. 1-45. Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen.
$T_0 - T$ Gefrierpunktserniedrigung,
DK Dampfdruckkurve des Lösungsmittels,
DKL Dampfdruckkurve der Lösung,
SuK Sublimationsdruckkurve des Lösungsmittels,
p Druck,
T Temperatur.

SuK des Lösungsmittels festgelegt. Wenn nur reines Lösungsmittel ausfriert, ist der Gefrierpunkt T der Lösung durch den Schnittpunkt B der Dampfdruckkurve DKL der Lösung mit der Sublimationsdruckkurve SuK des Lösungsmittels bestimmt.

Die *Gefrierpunktserniedrigung* ΔT ergibt sich für verdünnte Lösungen nichtdissoziierender, nichtassoziierender, nichtflüchtiger Stoffe näherungsweise zu

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{\overline{R} \cdot T_0^2}{\Delta\overline{h}_{s,1}} \cdot x_2 , \qquad (1\text{-}143)$$

wenn nur reines Lösungsmittel ausfriert.

$\Delta\overline{h}_{s,1}$ ist die Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels, x_2 der Stoffmengenanteil des gelösten Stoffs in der Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigung einer idealen Lösung ist also proportional dem Stoffmengenanteil des gelösten Stoffs in der Lösung.

Bei Lösungen von Elektrolyten, also bei Dissoziation des gelösten Stoffs, ist die Zahl der Moleküle n_2 des gelösten Stoffs in x_2 durch die Zahl der Ionen n_2' gemäß Gl. 1-133 zu ersetzen.

Verwendet man in Gl. 1-143 für den gelösten Stoff anstelle seines Stoffmengenanteils x_2 seine Molalität $c_m = n_2/m_1$, so erhält man

$$\Delta T = T_0 - T = \left(\frac{\overline{R} \cdot T_0^2 \cdot M_1}{\Delta\overline{h}_{s,1}}\right) \cdot c_m = k_K \cdot c_m \qquad (1\text{-}144)$$

mit dem Klammerausdruck als der kryoskopischen Konstanten k_K des Lösungsmittels. k_K entspricht der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung mit 1 kmol gelöstem Stoff je kg Lösungsmittel.

Tab. 1-19 enthält die kryoskopischen Konstanten k_K einiger Lösungsmittel.

Wie die Siedepunktserhöhung hängt auch die Gefrierpunktserniedrigung idealer Lösungen bei festgelegtem Lösungsmittel nur von der Konzentration des gelösten Stoffs, dagegen nicht von seiner Art ab (kolligative Eigenschaften). Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung können zur Bestimmung der molaren Masse des gelösten Stoffs verwendet werden.

Tab. 1-19. Kryoskopische Konstanten verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Schmelzpunkt bei 1,013 bar (°C)	Kryoskopische Konstante k_K (K · kg/mol)
Wasser	0	1,86
Benzol	5,5	5,12
Bromoform	7,8	14,4
Cyclohexan	6,5	20
Nitrobenzol	5,7	6,9
Naphthalin	80	6,8
Essigsäure	17	3,9

1.4.5.4 Zustandsdiagramme binärer Systeme mit fester und flüssiger Gleichgewichtsphase

Für die rechnerische Behandlung der Kristallisation aus der Schmelze als Verfahren zur partiellen Trennung von Binärgemischen muß man die *Zustandsdiagramme (Schmelzdiagramme, T,x*-Diagramme) dieser Binärgemische kennen. Man kann sie experimentell durch die Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmen (thermische Analyse). Hierzu werden die Temperaturen von sich abkühlenden

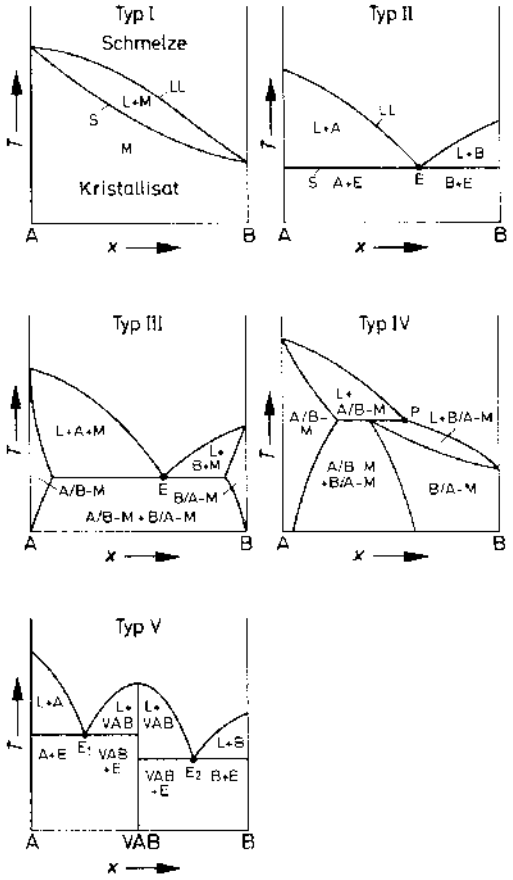


Abb. 1-46. Schmelzdiagramme einiger Binärsysteme (schematisch).

Typ I Mischbarkeit der Komponenten A und B im flüssigen und festen Zustand, Mischkristallbildung über den ganzen Konzentrationsbereich,

Typ II Mischbarkeit im flüssigen Zustand, völlige Nichtmischbarkeit im festen Zustand, Schmelzdiagramm mit Eutektikum,

Typ III Mischbarkeit im flüssigen Zustand, teilweise Mischbarkeit im festen Zustand, Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Mischkristallen,

Typ IV Mischbarkeit im flüssigen Zustand, teilweise Mischbarkeit im festen Zustand, Schmelzdiagramm mit Peritektikum und Mischkristallen, Mischungslücke reicht bis in das Temperaturgebiet, in dem Mischkristalle gebildet werden,

Typ V Verbindungsbildung zwischen den Komponenten, Nichtmischbarkeit der festen Phasen, Bildung zweier Eutektika E_1, E_2,

L Schmelze,
M Mischkristall,
A/B-M A/B-Mischkristalle (A im Überschuß),
B/A-M B/A-Mischkristalle (B im Überschuß),
E Eutektikum,
P Peritektikum,
VAB Verbindung A/B,
LL Liquiduslinie,
S Soliduslinie.

Gemischen bestimmter Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (s. z. B. [1.89]). Zur Berechnung von Kristallisationsgleichgewichten sei auf [1.112] verwiesen.

In Abb. 1-46 sind einige charakteristische Zustandsdiagramme von Binärsystemen zusammengestellt und in der Bildunterschrift erläutert.

1.4.6 Enthalpie des Phasenübergangs

Beim isobaren Übergang eines Stoffs von einer Phase zur anderen ändert sich seine Enthalpie in der Regel beträchtlich. Wird Stoff zwischen zwei oder mehr Phasen eines heterogenen Systems ausgetauscht, so ist daher im allgemeinen eine beträchtliche positive oder negative „Wärmetönung" zu erwarten. Der Austausch von Stoff zwischen den Phasen ist mit einem Austausch von Wärme gekoppelt.

Die Enthalpieänderung eines Stoffs beim isobaren Übergang von einer Phase zur anderen läßt sich analog zur Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON bei eingestelltem Phasengleichgewicht allgemein mit folgendem Ansatz näherungsweise beschreiben

$$\frac{\mathrm{d}\ln Z_i}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\overline{h}_i}{\overline{R}\cdot T^2}. \qquad (1\text{-}145)$$

Z_i ist eine für den betrachteten Phasenübergang charakteristische temperaturabhängige, stoffabhängige und oftmals auch druck- und stoffkonzentrationsabhängige Größe. Sie wird für die in der thermischen Trenntechnik wichtigen Fälle in Tab. 1-20 erläutert. $Z_i(T)$ stellt im allgemeinen die Phasengleichgewichtskurve, die Trennkurve zwischen den Zustandsfeldern der Phasen dar. Ist zum Beispiel Z_i der Dampfdruck und zugleich Sättigungsdruck $p_{0,\,i}$ der Flüssigphase des Stoffs i im Einkomponentensystem, so ist $p_{0,\,i}\ (T)$ die Dampfdruckkurve des Stoffs i. Sie trennt das Zustandsfeld der Flüssigphase vom Zustandsfeld der Dampfphase (Gasphase). Punkte auf ihr drücken Phasengleichgewichtszustände aus (s. Abb. 1-15).

Werden Stoffe im Trennapparat bei konstantem Druck chemisch umgewandelt, so ist $Z(T)$ die temperaturabhängige chemische Gleichgewichtskonstante. Die Gl. 1-145 beschreibt dann die Van't-Hoffsche Reaktionsisobare mit $\Delta\overline{h}$ als der Reaktionsenthalpie.

Liegen keine Meßwerte vor, so kann die differentielle Enthalpie $\Delta\overline{h}_i$ des Phasenübergangs durch Integration von Gl. 1-145 im Temperaturintervall $T_1 \rightarrow T_2$ als mittlerer Näherungswert gewonnen werden, wenn der Verlauf der Gleichgewichtskurve $Z_i(T)$ bekannt ist

$$\Delta\,\overline{h}_i \approx \frac{\overline{R}\cdot T_1\cdot T_2(\ln Z_{i,\,\mathrm{T}_2} - \ln Z_{i,\,\mathrm{T}_1})}{T_2 - T_1}. \qquad (1\text{-}146)$$

1.5 Trennfaktor, relative Flüchtigkeit

Der *Trennfaktor* α ist allgemein durch folgende Beziehung definiert

$$\alpha = \frac{Y_1}{X_1} \qquad (1\text{-}147)$$

mit

X_1 als der Beladung des leichten Stoffs in der eine Trennstufe oder eine Gesamttrennanlage verlassenden schweren Phase und

Y_1 als der Beladung des leichten Stoffs in der eine Trennstufe oder eine Gesamttrennanlage verlassenden leichten Phase.

Drückt man die Beladungen X_1 und Y_1 durch die Stoffmengenanteile x_1 und y_1 aus (s. auch Tab. 1-4), so folgt für den Trennfaktor $\alpha_{1,\,2}$

$$\alpha_{1,\,2} = \frac{y_1\cdot x_2}{y_2\cdot x_1} \qquad (1\text{-}148)$$

mit Index 1 für die interessierende Produktkomponente und Index 2 für die Bezugskomponente. Für ein Zweistoffgemisch 1, 2 folgt weiter

$$\alpha_{1,\,2} = \frac{y_1\cdot(1-x_1)}{(1-y_1)\cdot x_1}. \qquad (1\text{-}149)$$

Tab. 1-20. Den Phasenübergang charakterisierende Größe Z_i und Phasenübergangsenthalpie Δh_i.

Übergang des Stoffes i zwischen Phase 1 und Phase 2				Phasenübergangsgröße Z_i	Phasentrennkurve (Phasengleichgewichtskurve)	Phasenübergangs-enthalpie Δh_i
Phase 1	Phase 2	Zahl der System-Komponenten	Thermisches Verfahren			
s	s	1	Kristallumwandlung	Umwandlungsdruck	Umwandlungsdruckkurve	Umwandlungsenthalpie
s s	l l	1 2, n	Schmelzen Erstarren (Kristallisation aus der Schmelze)	Schmelzdruck	Schmelzdruckkurve Soliduslinie Liquiduslinie	Schmelzenthalpie
s	l	2	Auflösen Fest-Flüssig-Extraktion Kristallisation aus Lösungen	Feststoffbeladung des Lösungsmittels	Sättigungslinie (Löslichkeitskurve)	Differentielle Lösungsenthalpie
s	g	1	Sublimation Desublimation	Sublimationsdruck	Sublimationsdruckkurve	Sublimationsenthalpie
s	g	2, n	Adsorption Desorption Trocknung	Gasbeladung des Feststoffs Feuchtebeladung des Feststoffs	Adsorptionsisotherme Desorptionsisotherme	Adsorptionsenthalpie
l	g	1	Verdampfen Kondensieren	Dampfdruck	Dampfdruckkurve	Verdampfungsenthalpie
l	g	2, n	Destillation Teilkondensation	Dampfpartialdruck	Siedelinie Taulinie	Verdampfungsenthalpie
l	g	2, n	Absorption Desorption	Henry-Konstante Absorptionskoeffizient Gasbeladung des Lösungs-mittels	Absorptionsisotherme	Absorptionsenthalpie
l	l	3, n	Flüssig-Flüssig-Extraktion	Verteilungsgleichgewichts-konstante	Sorptionsisotherme	Mischungsenthalpie-differenz

Abkürzungen: s Festphase, l Flüssigphase, g Gasphase.

Der Trennfaktor ist definitionsgemäß ein direktes Maß für die Trennwirksamkeit einer Trennstufe oder einer ganzen Trennanlage und insofern von praktischer Bedeutung. Er hängt im allgemeinen vom Druck, von der Temperatur und von der Phasenzusammensetzung ab. Große Werte des Trennfaktors kennzeichnen einen geringen Trennaufwand bei dem jeweils durch ihn beurteilten Trennverfahren. Je mehr sich α dem Wert 1 nähert, desto höher ist der Trennaufwand. Für $\alpha = 1$ ist keine Trennung mehr möglich.

Speziell bei der Destillation spricht man von dem Trennfaktor α als der *relativen Flüchtigkeit*. Die leichte Phase ist die Dampfphase, die schwere Phase die Flüssigphase. Die „leichte" Komponente ist die leichter siedende Komponente. Die relative Flüchtigkeit $\alpha_{1,2}$ des leichter siedenden Stoffs 1 in bezug auf den schwerer siedenden Stoff 2 ergibt sich für eingestelltes Phasengleichgewicht von Dampf- und Flüssigphase aus Gl. 1-148 unter Berücksichtigung des Daltonschen und Raoultschen Gesetzes zu

$$\alpha_{1,2} = \frac{\gamma_1 \cdot p_{0,1}}{\gamma_2 \cdot p_{0,2}} = \mathrm{f}(p, T, x_1, \ldots) \,. \qquad (1\text{-}150)$$

Für ideale Gemische folgt aus Gl. 1-150

$$\alpha_{1,2} = \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}} = \mathrm{f}(p, T) \,. \qquad (1\text{-}151)$$

$\alpha_{1,2}$ ist jetzt nur noch von Druck bzw. Temperatur, nicht mehr dagegen von der Gemischzusammensetzung abhängig.

Eine Absenkung des Gesamtdrucks p als Arbeitsdruck bei der Destillation bewirkt eine Vergrößerung der relativen Flüchtigkeit α und damit eine Verbesserung des Trennerfolgs.

1.6 Mindesttrennarbeit

Beim Mischen reiner Stoffe nimmt die Entropie zu. Die Entropie des Gemischs ist um die *Mischungsentropie* ΔS_M größer als die Summe der Entropien der Reinstoffe vor dem Vermischen. Diese Entropiezunahme wird von einer entsprechenden Abnahme der freien Energie (freie innere Energie ΔF_M bei isochoren, freie Enthalpie ΔG_M bei isobaren Vorgängen) begleitet.

Sieht man von Druckverlusten in den Trennvorrichtungen ab, so laufen thermische Trennoperationen isobar ab. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG_M des Systems beim Mischvorgang, die *freie Mischungsenthalpie*, entspricht dann umgekehrt der zur Trennung des Gemischs in seine reinen Komponenten aufzuwendenden *Mindesttrennarbeit* W_min.

$$W_\mathrm{min} = -\Delta G_\mathrm{M} \,. \qquad (1\text{-}152)$$

Die freie Mischungsenthalpie $\Delta \overline{g}_\mathrm{M}$, die beim Mischen von k Komponenten zu einem Mol einer realen Mischung auftritt, ist nach den grundlegenden Ausführungen in Abschn. 1.4.1 gegeben zu

$$\Delta \overline{g}_\mathrm{M} = \overline{R} \cdot T \sum_{i=1}^{k} x_i \cdot \ln a_i < 0 \,. \qquad (1\text{-}153)$$

Sie ist im gesamten Konzentrationsbereich negativ, wie sich aus Gl. 1-153 sofort ergibt. Die zur Zerlegung eines Mols des k-Komponentengemischs aufzuwendende Mindesttrennarbeit ist dann

$$\overline{W}_\mathrm{min} = -\overline{R} \cdot T \sum_{i=1}^{k} x_i \cdot \ln a_i > 0 \,. \qquad (1\text{-}154)$$

Das Vorzeichen von $\overline{W}_\mathrm{min}$ ist positiv, die Arbeit ist dem System zuzuführen.

Die tatsächlich zur Gemischzerlegung aufzuwendende spezifische Gesamtenergie ist meist wesentlich größer als die Mindesttrennarbeit gemäß Gl. 1-154, da die Energien zur Errichtung einer meist notwendigen Zusatzphase und zur Zerteilung der Phasen durch Dispergier- oder Rühreinrichtungen sowie zum Fördern der Fluidströme und zur Dekkung der Energieverluste in der Trennvorrichtung im Ansatz für $\overline{W}_\mathrm{min}$ nicht berücksichtigt sind.

Über die Definitionsgleichung für die freie Mischungsenthalpie

$$\Delta G_\mathrm{M} = \Delta H_\mathrm{M} - T \cdot \Delta S_\mathrm{M}$$

ist bei gegebener Mischungsenthalpie ΔH_M auch die Mischungsentropie ΔS_M zugänglich. (Bei idealen Gemischen ist die Mischungsenthalpie $\Delta H_M = 0$ und $\Delta S_M = -\Delta G_M/T$ und somit $\Delta \bar{s}_M = -\bar{R} \cdot \Sigma\, x_i \cdot \ln x_i > 0$.)

1.7 Grundzüge des Stofftransports

Die Grundzüge des Stofftransports werden in [1.95 bis 1.97] ausführlich behandelt. Die thermischen Trennverfahren sind Stofftransportoperationen. Ihnen allen ist gemeinsam, daß Stoffe innerhalb von Phasen und zwischen Phasen, durch Phasengrenzflächen hindurch, transportiert werden. Die Ursache dieser Stofftransportvorgänge sind Konzentrationsunterschiede innerhalb der Phasen und Störungen des Gleichgewichts zwischen den Phasen. Die Geschwindigkeit, mit der die Störungen des Phasengleichgewichts über den Wärmetransport hinaus durch Stofftransport beseitigt werden, hängt vom Ablauf dieses Stofftransports ab. Für die verfahrenstechnische Auslegung von Vorrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen ist also nicht nur die Kenntnis der Lage des Phasengleichgewichts, sondern auch die Kenntnis der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch Stofftransportvorgänge wesentlich.

Stoff kann unter der Wirkung der treibenden Kraft, dem Konzentrationsgefälle, grundsätzlich auf zwei Arten transportiert werden:

- durch *molekulare Diffusion*. Hierbei wird Stoff im molekularen Bereich transportiert. Molekulare Diffusion tritt in Feststoffen und ruhenden Phasen bzw. Phasengrenzschichten auf,
- durch *konvektive Diffusion* oder *Konvektion*. Hierbei wird Stoff im Bereich ganzer Molekülballen unter der zum Konzentrationsgefälle zusätzlichen Wirkung von freier oder erzwungener Strömung transportiert. Konvektiver Stofftransport liegt unter den bei thermischen Trennverfahren gewählten Arbeitsbedingungen bei Flüssigphasen und Gasphasen praktisch immer vor.

Stoff- und Wärmetransportvorgänge sind analoge Vorgänge. Die molekulare Diffusion in homogenen Medien oder Phasen entspricht der Wärmeleitung. Die konvektive Diffusion oder Konvektion in homogenen Medien oder Phasen entspricht dem Wärmetransport durch Konvektion. Der Stoffübergang an Phasengrenzflächen entspricht dem Wärmeübergang. Der Stofftransport zwischen Phasen verläuft genau wie der Wärmetransport in mehreren nacheinander ablaufenden Teilschritten, wobei der langsamste Teilschritt die Geschwindigkeit des Gesamtablaufs bestimmt. Aufgrund dieser Analogie entspricht sich auch die mathematische Beschreibung von Wärme- und Stofftransportvorgängen. Die zur Vorausberechnung der Wärmeübergangskoeffizienten benutzte Modellähnlichkeit wird entsprechend auf die Vorausberechnung von Stoffübergangskoeffizienten angewandt. (Zur Analogie von Wärme- und Stofftransport s. Tab. 1-23, Abschn. 1.7.2.)

1.7.1 Stofftransport durch molekulare Diffusion

1.7.1.1 Stationäre Diffusion

Analog zum Newtonschen Gesetz des Impulstransports und analog zum Fourierschen Gesetz des Wärmetransports durch Leitung beschreibt das erste Ficksche Gesetz den Stofftransport durch stationäre *äquimolare Diffusion*

$$\dot{n}_{i,\,x} = -D_i \cdot A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}. \qquad (1\text{-}155)$$

Hierin sind:

$\dot{n}_{i,\,x}$ in x-Richtung senkrecht zur Fläche A diffundierender Mengenstrom des Stoffs i, in kmol/h,

A Diffusionsfläche, in m^2,

$\partial c_i/\partial x$ Konzentrationsgefälle in Richtung des Diffusionsstroms, in $kmol/(m^3 \cdot m)$,

x x-Koordinate im Diffusionsraum,

D_i Diffusionskoeffizient der Komponente i im Diffusionsraum, in m^2/h.

Für Gase mit dem Partialdruck als „Konzentrationsmaß“ lautet das erste Ficksche Gesetz

$$\dot{n}_{i,\,x} = -\frac{D_i \cdot A}{\overline{\mathrm{R}} \cdot T} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x} \text{ in kmol/h} \qquad (1\text{-}156)$$

bzw.

$$\dot{m}_{i,\,x} = -\frac{D_i \cdot \mathrm{M}_i \cdot A}{\overline{\mathrm{R}} \cdot T} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial x} \text{ in kg/h}\,. \qquad (1\text{-}157)$$

Das erste Ficksche Gesetz beschreibt die äquimolare Diffusion, bei der alle Komponenten des Diffusionssystems unabhängig voneinander diffundieren können. Bei thermischen Trennprozessen ist nun oft Stoff durch Phasengrenzflächen zu transportieren. Ist die Phasengrenzfläche dann selektiv nur für eine Komponente einer Phase durchlässig, so ist nur *einseitige Diffusion* möglich (wichtiger Sonderfall bei Absorption, Adsorption und Trocknung). Die einseitige Diffusion läßt sich mit Hilfe des Gesetzes von STEFAN beschreiben

$$\dot{n}_{i,\,x} = -D_i \cdot A \cdot \frac{c}{c - c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \qquad (1\text{-}158)$$

mit c als der Summe der molaren Konzentrationen aller Komponenten der betrachteten Phase, aus der i herausdiffundieren kann.

Für Gase erhält man aus Gl. 1-158

$$\dot{n}_{i,\,x} = -\frac{D_i \cdot A}{\overline{R} \cdot T} \cdot \frac{p}{p - p_i} \cdot \frac{\partial p_\mathrm{i}}{\partial \mathrm{x}} \qquad (1\text{-}159)$$

mit p als dem Gesamtdruck.

Die Mengenströme $\dot{n}_{i,\,x}$ gemäß Gl. 1-155 und 1-158 bei äquimolarer bzw. einseitiger Diffusion unterscheiden sich durch den Faktor $c/(c - c_i)$, der durch einen zusätzlichen Verdrängungsstrom bei einseitiger Diffusion („Stefan-Strom“) bedingt ist. Der durch Diffusion übertragene Stoffstrom ist also bei einseitiger Diffusion größer als bei äquimolarer Diffusion.

1.7.1.2 Instationäre Diffusion

Bei der *instationären Diffusion* liegt zeitlich und räumlich im System eine unterschiedliche Konzentrationsverteilung vor. Analog zur Fourierschen Gleichung für instationäre Wärmeleitung lautet das zweite Ficksche Gesetz für die instationäre Diffusion

$$D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \frac{\partial c_i}{\partial t}\,. \qquad (1\text{-}160)$$

Lösungen dieser partiellen Differentialgleichung für vorgegebene Anfangs- und Randbedingungen liegen nur für einfache Fälle (Platte, Zylinder, Kugel u. ä.) vor.

1.7.1.3 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D ist im allgemeinen von der Temperatur, vom Druck, von der Konzentration und vom System diffundierender Stoff/Gemischpartner abhängig. Er ist für viele Diffusionssysteme tabelliert (siehe z. B. [1.47, 1.49, 1.90 bis 1.92]) und mittels meist halbempirischer Gleichungen vorauszuberechnen [0.8, 8.1, 8.2, 8.16, 8.17]. In Tab. 1-21 sind Diffusionskoeffizienten einiger Stoffsysteme angegeben. Einfache Vorausberechnungsansätze werden in Tab. 1-22 genannt.

1.7.2 Stofftransport durch Konvektion

Analog dem Ansatz für den Wärmetransport durch Konvektion lautet die Beziehung für den *konvektiven Stofftransport* unter stationären Bedingungen:

$$\dot{n}_i = \beta_i \cdot A \cdot (c_{i,\,\mathrm{K}} - c_{i,\,\mathrm{G}}) = \beta_i \cdot A \cdot \Delta c_i\,. \qquad (1\text{-}164)$$

Hierin bedeuten (s. a. Abb. 1-47):

$\dot{n}_i$ durch Konvektion transportierter Strom des Stoffs i, in kmol/h,

A Phasengrenzfläche, in m^2,

Tab. 1-21. Diffusionskoeffizienten einiger Systeme [0.1].

Diffundierender Stoff	Gemischpartner (Diffusionsmedium) (Lösungsmittel)	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Konzentration (%)	Diffusionskoeffizient (m^2/h)
Gold	Blei		100	0,03 bis 0,09	$0{,}83 \cdot 10^{-9}$
			300		$0{,}54 \cdot 10^{-6}$
Silicium	α-Eisen		1095	4,5 bis 7,1	$0{,}54 \cdot 10^{-8}$
			1249		$1{,}80 \cdot 10^{-8}$
Kupfer	Silberiodid		178		$0{,}48 \cdot 10^{-5}$
			428		$1{,}23 \cdot 10^{-5}$
Benzol	n-Heptan		25	50	$0{,}89 \cdot 10^{-5}$
Schwefelkohlenstoff	n-Heptan		25	50	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$
Methanol	Wasser		18	0,25	$0{,}49 \cdot 10^{-5}$
Benzol	Luft	1,013	0		0,0270
			45		0,0364
Benzol	Wasserstoff	1,013	0		0,1058
			45		0,1437
Benzol	Kohlendioxid	1,013	0		0,0189
			45		0,0257
Wasserdampf	Luft	0,981	0		0,083
Wasserdampf	Wasserstoff	0,981	0		0,278
Wasserdampf	Kohlendioxid	0,981	0		0,051

$c_{i,\mathrm{K}}, c_{i,\mathrm{G}}$ Konzentration des Stoffs i im Kern der betrachteten Fluidphase I und an der Phasengrenzfläche, in kmol/m³,

β_i Stoffübergangskoeffizient, in m/h.

Für Gase kann man Gl. 1-164 auch wie folgt schreiben

$$\dot{n}_i = \frac{\beta_i \cdot A}{\overline{R} \cdot T}\,(p_{i,\mathrm{K}} - p_{i,\mathrm{G}}) = \frac{\beta_i \cdot A}{\overline{R} \cdot T} \cdot \Delta p_i \qquad (1\text{-}165)$$

mit $p_{i,\mathrm{K}}, p_{i,\mathrm{G}}$ als dem Partialdruck des übergehenden Gases i im Kern der Gasphase und an der Phasengrenzfläche.

Gl. 1-164 beschreibt allgemein den Übergang von Stoff aus einer Fluidphase heraus an eine Phasengrenzfläche oder auch von einer Phasengrenzfläche in eine Fluidphase hinein (für letzteren Fall muß Gl. 1-164 natürlich entsprechend umgeschrieben werden). Man kann dabei annehmen, daß die Konzentration der betrachteten Komponente im Kern der Phase $c_{i,\mathrm{K}}$ überall praktisch gleich groß ist und daß der Konzentrationsabfall Δc_i in einer an die Phasengrenzfläche angrenzenden Grenzschicht auftritt (s. Abb. 1-47). Nimmt man weiter an, daß in dieser Grenzschicht laminare Strömung vorliegt und Stoff in ihr nur durch molekulare Diffusion transportiert wird, so folgt aus den Gl. 1-155 und 1-164

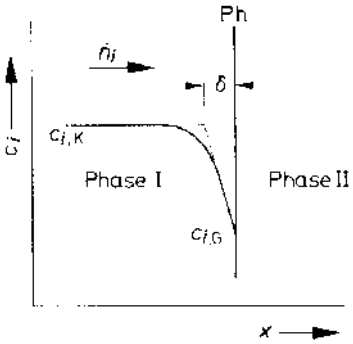


Abb. 1-47. Zur Erläuterung des Stoffübergangs.
Ph Phasengrenzfläche,
δ Grenzschichtdicke,
c_i Konzentration des transportierten Stoffs,
x Ortskoordinate.

Tab. 1-22. Einfache Vorausberechnungsansätze für Diffusionskoeffizienten.

- Diffusion in der Gasphase
  Nach einem von CHEN und OTHMER [8.15] vorgeschlagenen halbempirischen Ansatz kann der *Diffusionskoeffizient* $D_{1,2}$ für die Diffusion eines Gases 1 in einem Gas 2 bei mäßigen Drücken näherungsweise aus den kritischen Daten dieser Gase vorausberechnet werden

$$D_{1,2} = \frac{0{,}604 \cdot 10^{-8} \cdot T^{1{,}81} \cdot \left(\dfrac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)^{0{,}5}}{p \cdot (T_{k,1} \cdot T_{k,2})^{0{,}1405} \cdot (\overline{V}_{k,1}^{\,0{,}4} + \overline{V}_{k,2}^{\,0{,}4})^2}. \tag{1-161}$$

  Hierin sind:
  M_1, M_2 molare Massen, in kg/kmol,
  $T_{k,1}, T_{k,2}$ kritische Temperaturen, in K,
  $\overline{V}_{k,1}, \overline{V}_{k,2}$ kritische molare Volumina der beiden Gaskomponenten 1 und 2, in m^3/kmol,
  T absolute Bezugstemperatur, in K,
  p Bezugsdruck, in bar,
  $D_{1,2}$ Diffusionskoeffizient, in m^2/s.

  (Zur Umrechnung auf andere Bezugsbedingungen und damit zur groben Abschätzung des Diffusionskoeffizienten bei anderen Temperaturen und Drücken dient ein Diagramm von SLATTERY und BIRD [8.15]).

- Diffusion in der Flüssigphase
  Der *Diffusionskoeffizient* $D_{1,2}$ für die Diffusion eines gelösten Stoffs 2 in einem Lösungsmittel 1 ohne Dissoziation kann mit Hilfe eines von WILKE und CHANG [8.15] angegebenen Ansatzes für große Verdünnung des gelösten Stoffs wie folgt abgeschätzt werden

$$D_{1,2} = 7{,}4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{\eta_1} \cdot \frac{(C \cdot \mathrm{M}_1)^{0{,}5}}{\overline{V}_2^{\,0{,}6}}. \tag{1-162}$$

  Hierin sind:
  $D_{1,2}$ Diffusionskoeffizient, in cm^2/s,
  T Bezugstemperatur, in K,
  η_1 dynamische Viskosität des Lösungsmittels, in cP,
  M_1 molare Masse des Lösungsmittels, in kg/kmol,
  $\overline{V}_2$ auf die Siedetemperatur bei 1,013 bar bezogenes molares Volumen des gelösten Stoffs, in cm^3/mol,
  C Assoziationsfaktor, (C = 2,6 für Wasser, C = 1,9 für Methanol, C = 1,5 für Ethanol, C = 1,0 für Benzol, Ether und Heptan als Lösungsmittel).

  Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{1,2}$ kann überschlägig durch den Stokes-Einstein-Term [0.17]

$$\frac{D_{1,2} \cdot \eta_1}{T} = \text{const.} \tag{1-163}$$

  wiedergegeben werden. Zur Beurteilung der Konzentrationsabhängigkeit von $D_{1,2}$ sei beispielsweise auf [0.17] verwiesen.

Tab. 1-23. Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport.

Analoge Größen	Wärmetransport	Stofftransport
Austauschgröße	Wärmestrom $\dot{Q}$ (kJ/h)	Mengenstrom $\dot{n}$ (kmol/h) Massenstrom $\dot{m}$ (kg/h)
Treibende Kraft	Temperaturgefälle $\Delta\vartheta$ (°C)	Konzentrationsgefälle Δc_i (kmol/m^3) Partialdichtegefälle $\Delta\varrho_i$ (kg/m^3) Partialdruckgefälle Δp_i (bar)
Transportkoeffizient	Wärmeleitfähigkeit λ (W/(m · K))	Diffusionskoeffizient D (m^2/h)
Übergangskoeffizient	Wärmeübergangskoeffizient α (W/(m^2 · K))	Stoffübergangskoeffizient β (m/h oder kg/(h · m^2 · bar) oder kmol/(h · m^2 · bar)
Ähnlichkeitskennzahl zur Berücksichtigung		
– der freien Strömung	$Gr_w = \frac{F_\varrho \cdot F_g}{F_\eta} = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot l^3}{\nu^2}$ Grashoffsche Kennzahl	Gr_s modifizierte Grashoffsche Kennzahl (s. [1.31])
– der erzwungenen Strömung	$Re = \frac{F_\varrho}{F_\eta} = \frac{w \cdot l}{\nu}$ Reynoldssche Kennzahl	$Re = \frac{w \cdot l}{\nu}$ Reynoldssche Kennzahl
– der Strömung		$Ga = \frac{F_g}{F_\eta} = \frac{l^3 \cdot g}{\nu^2}$ Galileische Kennzahl
– der Strömung		$Fr = \frac{F_\varrho}{F_g} = \frac{w^2}{l \cdot g}$ Froudesche Kennzahl
– der Zweiphasenströmung		$We = \frac{F_\varrho}{F_\sigma} = \frac{l \cdot w^2 \cdot \varrho}{\sigma}$

$$\dot{n}_i = D_i \cdot A \cdot \frac{\Delta c_i}{\delta} = \beta_i \cdot A \cdot \Delta c_i \,. \qquad (1\text{-}166)$$

Für den Stoffübergangskoeffizienten ergibt sich hieraus

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta} \qquad (1\text{-}167)$$

mit δ als der Grenzschichtdicke.

Aus dieser Gleichung ist direkt die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten β_i vom Diffusionskoeffizienten D_i und vom die Grenzschichtdicke δ bestimmenden Strömungszustand ersichtlich. Laminare Grenzschicht und turbulentes Phaseninneres können nicht streng voneinander getrennt werden. Sie gehen stetig ineinander über. Die Grenzschichtdicke δ stellt deshalb nur einen formalen Anhaltswert dar.

Der Stoffübergangskoeffizient β hängt vom Strömungszustand (freie Strömung, erzwungene Strömung), von der Geometrie des stoffaustauschenden Systems und von den stofflichen Eigenschaften der Fluidphase ab. Seine

Tab. 1-23. (Fortsetzung)

Analoge Größen	Wärmetransport	Stofftransport
– der Zweiphasenströmung		Webersche Kennzahl $Eö = \frac{F_g}{F_\sigma} = \frac{l^2 \cdot \varrho \cdot g}{\sigma}$ Eötvössche Kennzahl
– der Stoffgrößen	$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\nu \cdot c_p \cdot \varrho}{\lambda}$ Prandtlsche Kennzahl (Verhältnis der durch Reibung erzeugten zur fortgeleiteten Wärmemenge)	$Sc = \frac{\nu}{D}$ Schmidtsche Kennzahl oder Prandtlsche Kennzahl 2. Art (Analogon zur Prandtlschen Kennzahl)
Ähnlichkeitskennzahlen zur Berechnung der Übergangskoeffizienten	$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$ Nusseltsche Kennzahl [Verhältnis der nach (von) außen (zu-) abgeführten zur geleiteten Wärmemenge]	$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}$ Sherwoodsche Kennzahl oder Nusseltsche Kennzahl 2. Art (Analogon zur Nusseltschen Kennzahl)
	$Nu = \mathrm{f}(Gr_w, Pr)$	$Sh = \mathrm{f}(Gr_s, Sc)$
	Ansatz für freie Strömung	Ansatz für freie Strömung
	$Nu = \mathrm{f}(Re, Pr, \ldots)$	$Sh = \mathrm{f}(Re, Sc, \ldots)$
	Ansatz für erzwungene Strömung	Ansatz für erzwungene Strömung

In den Gleichungen bedeuten:
F_g Schwerkraft, F_ϱ Trägheitskraft, F_η Zähigkeitskraft, F_σ Oberflächenkraft, $l \equiv L_c$ charakteristische Länge, η dynamische, ν kinematische Zähigkeit, λ Wärmeleitfähigkeit, a Temperaturleitfähigkeit, ϱ Dichte und σ Oberflächenspannung des/der Fluiden, g Erdbeschleunigung, w Strömungsgeschwindigkeit des/der Fluiden,

$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ thermischer Volumenausdehnungskoeffizient (für Grashoffsche Kennzahl) des Fluids.

Vorausberechnung ist analog zur Vorausberechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α mit Hilfe von Ähnlichkeitskennzahlen möglich.

In Tab. 1-23 sind die wichtigsten Ähnlichkeitskennzahlen zusammengestellt und die wesentlichsten Formen der Ansätze für die Vorausberechnung des Stoffübergangskoeffizienten angegeben.

Tab. 1-23.1 enthält darüber hinaus weitere wichtige Ähnlichkeitskennzahlen der Verfahrenstechnik.

Tab. 1-23.1 Ausgewählte Ähnlichkeitsbedingungen und Ähnlichkeitskennzahlen.

- Geometrische Ähnlichkeit
  $l_M/l =$ konst. bzw. $l_M/d_M = l/d$
  l, d Länge bzw. Durchmesser des technischen Apparates,
  l_M, d_M Länge bzw. Durchmesser des Apparatemodells

- Einphasenströmung

  Re Reynolds-Zahl (Impuls/innere Reibung; zur Kennzeichnung der erzwungenen Strömung bewegter Fluide)

$$Re = \frac{F_\varrho}{F_\eta} = \frac{\varrho \cdot w^2 \cdot l^2}{\eta \cdot w \cdot l} = \frac{w \cdot l}{\nu}$$

  Gr Grashof-Zahl (Auftrieb infolge Dichteunterschied/innere Reibung)

$$Gr = \frac{F_\varrho \cdot F_g}{F_\eta^2} = \frac{g \cdot \beta_v \cdot l^3 \cdot \Delta T}{\nu^2}$$

  Fr Froude-Zahl (Trägheits-/Schwerkraft; zur Beschreibung der Strömung in Rührbehältern, Wirbelschichten, bei der pneumatischen Förderung etc.)

$$Fr = \frac{F_\varrho}{F_g} = \frac{\varrho \cdot w^2 \cdot l^2}{\varrho \cdot g \cdot l^3} = \frac{w^2}{l \cdot g}$$

  Eu Euler-Zahl (Druckkraft/Trägheitskraft; Reibung von Fluiden in Rohrleitungen)

$$Eu = \frac{F_p}{F_\varrho} = \frac{\Delta p \cdot l^2}{\varrho \cdot w^2 \cdot l^2} = \frac{\Delta p}{\varrho \cdot w^2}$$

  Ma Mach-Zahl (Geschwindigkeit/Schallgeschwindigkeit; Strömung kompressibler Medien)

$$Ma = \frac{w}{w_s}$$

  Einphasenströmungen sind ähnlich, wenn gilt

$$f(Re, Fr, Eu, l_M/l) = \text{konst.}$$

  bzw. bei Vernachlässigung der Schwerkraft und damit von *Fr*

$$f(Re, Eu, l_M/l) = \text{konst.}$$

- Zwei- und Mehrphasenströmungen
  Bei Zweiphasenströmungen sind *Re, Fr* und *Eu* für beide Phasen zu bilden. Ihre Verhältnisse sind bei Ähnlichkeit konstant zu halten. Hinzu kommen noch Dichte- und Viskositätsverhältnisse. Für die Ähnlichkeit von Zweiphasenströmungen muß gelten

$$f(Re, Fr, Eu, l_M/l, \varrho_I/\varrho_{II}, \eta_I/\eta_{II} = \text{konst.}$$

  Weitere Ähnlichkeitskennzahlen für Zweiphasenströmungen:

  Ar Archimedes-Zahl (Schwerkraft/innere Reibung; Bewegung von Fluiden mit Dichteunterschieden)

$$Ar = \frac{F_g}{F_\eta} = \frac{g \cdot l^3 \cdot \Delta_\varrho}{\nu^2 \cdot \varrho} = Ga \cdot \frac{\Delta\varrho}{\varrho}$$

  Ga Galilei-Zahl (Schwerkraft/innere Reibung; Bewegung von Fluiden im Schwerefeld)

$$Ga = \frac{F_g}{F_\eta} = \frac{l^3 \cdot g}{\nu^2}$$

Tab. 1-23.1 Fortsetzung.

Ne Newton-Zahl (Leistungskennzahl bei Rührsystemen)

$$Ne = \frac{\mathrm{P}}{n^3 \cdot d_\mathrm{r}^5 \cdot \varrho} = \frac{2\pi \cdot M_\mathrm{d}}{n^2 \cdot d_\mathrm{r}^5 \cdot \varrho}$$

$P = M_\mathrm{d} \cdot \omega = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M_\mathrm{d} = Ne \cdot n^3 \cdot d_\mathrm{r}^5 \cdot \varrho$ Leistung des Rührorgans mit der Drehzahl n, der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Durchmesser d_r. Üblich ist eine Darstellung von Ne in Abhängigkeit von der auf das Rührsystem bezogenen Reynoldszahl $Re = n \cdot d_\mathrm{r}^2/\nu$ zur Bestimmung des Drehmoments M_d.

Eö Eötvös-Zahl (Schwer-/Oberflächenkraft)

$$Eö = \frac{F_\mathrm{g}}{F_\sigma} = \frac{\varrho \cdot \mathrm{g} \cdot l^2}{\sigma} = \frac{We}{Fr}$$

We Weber-Zahl (Trägheits-/Grenzflächenkraft; Bewegung von Blasen und Tropfen)

$$We = \frac{F_\varrho}{F_\sigma} = \frac{w^2 \cdot \varrho \cdot l}{\sigma}$$

- Wärmeübertragung
  Bei der Wärmeübertragung interessieren i. allg. folgende Kennzahlen:

Nu Nusselt-Zahl (Wärmeübergang/Wärmeleitung)

$$Nu = \frac{\dot{q}_\alpha}{\dot{q}_\lambda} = \frac{a \cdot \vartheta}{\lambda \cdot \frac{\vartheta}{l}} = \frac{a \cdot l}{\lambda}$$

Pr Prandtl-Zahl (molekulare Impuls-/Wärmeübertragung)

$$Pr = \frac{\dot{q}_\mathrm{c}}{\dot{q}_\lambda} \cdot \frac{F_\eta}{F_\varrho} = \frac{\eta \cdot c_\mathrm{p}}{\lambda} = \frac{\nu}{a} = \frac{Pe}{Re}$$

Pe Peclet-Zahl (konvektiver Wärmetransport/Wärmeleitung; $Pe = Re \cdot Pr$)

Sf Stefan-Zahl (Wärmestrahlung/Wärmeleitung)

$$Sf = \frac{\dot{q}_\mathrm{c}}{\dot{q}_\mathrm{s}} = \frac{w \cdot \varrho \cdot c_\mathrm{p} \cdot T}{\varepsilon \cdot C_\mathrm{s} \cdot T^4} = \frac{w \cdot \varrho \cdot c_\mathrm{p}}{\varepsilon \cdot C_\mathrm{s} \cdot T^3}$$

St Stanton-Zahl (Wärmeübergang/konvektiver Wärmetransport; $St = Nu/Pe = Nu/(Re \cdot Pr))$.

Für die Ähnlichkeit von Wärmeübertragungssystemen gilt

$f(Nu, Gr, Pr, l_\mathrm{M}/l, \ldots)$ = konst. freie Strömung

$f(Nu, Re, Pr, l_\mathrm{M}/l, \ldots)$ = konst. erzwungene Strömung.

- Stofftransport
  Beim Stofftransport werden folgende Ähnlichkeitskennzahlen häufig benutzt:

Sh Sherwood-Zahl (Stoffübergang/Diffusion)

$$Sh = \frac{\dot{m}_\beta}{\dot{m}_\mathrm{D}} = \frac{\beta \cdot \Delta\varrho}{D \cdot \frac{\Delta\varrho}{\mathrm{l}}} = \frac{\beta \cdot l}{D}$$

Sc Schmidt-Zahl (molekulare Impuls-/Stoffübertragung)

$$Sc = \frac{Sh}{St_2 \cdot Re} = \frac{\nu}{D}$$

Tab. 1-23.1 Fortsetzung.

St_2 Stanton-Zahl zweiter Art (Stoffübergang/konvektiver Stofftransport)

$$St_2 = \frac{\dot{m}_\beta}{\dot{m}_c} = \frac{\beta \cdot \Delta\varrho}{w \cdot \Delta\varrho} = \frac{\beta}{w}$$

Le Lewis-Zahl (Wärmeleitung/Diffusion; $Le = Sc/Pr$; für Vorgänge mit gleichzeitigem Wärme- und Stoffaustausch, z. B. Verdunstungstrocknung)

$$Le = \frac{a}{D} = \frac{\lambda}{c_p \cdot \varrho \cdot D}$$

Bo Bodenstein-Zahl (axialer Stofftransport/Stofftransport durch Längsvermischung; reale Strömung mit Rückvermischung in Systemen).

$$Bo = \frac{w \cdot l}{D_a}$$

Für die Ähnlichkeit von Stofftransportsytemen gilt:

$f(Sh, Gr, Sc, l_M/l, \ldots) =$ konst. freie Strömung

$f(Sh, Re, Sc, l_M/l, \ldots) =$ konst. erzwungene Strömung.

- Chemische Reaktionen
  Bei Reaktionssystemen werden häufig folgende Ähnlichkeitskennzahlen benutzt:

Da Damköhler-Zahl

Da_I (abreagierende Masse/zuströmende Masse)

$$Da_I = \frac{r \cdot l}{w \cdot c}$$

Da_{II} (abreagierende Masse/zudiffundierende Masse)

$$Da_{II} = \frac{r \cdot l^2}{D \cdot c}$$

Da_{III} (Reaktionswärme/konvektiv transportierte Wärme)

$$Da_{III} = \frac{r \cdot \Delta h_R \cdot l}{\varrho \cdot c_p \cdot w \cdot T}$$

Da_{IV} (Reaktionswärme/durch Leitung transportierte Wärme)

$$Da_{IV} = \frac{r \cdot \Delta h_R \cdot l^2}{\lambda \cdot T}$$

Ha Hatta-Zahl (Stoffübergang mit/Stoffübergang ohne Reaktion; Absorption mit chemischer Reaktion).

$$Ha = \frac{(k \cdot D)^{1/2}}{\beta} \text{ (Reaktionsordnung 1)}$$

Tab. 1-23.1 Fortsetzung.

Formelzeichen und übliche Einheiten:

F_ϱ, F_g, F_η, F_p, F_σ Massenträgheits-, Schwer-, Zähigkeits-, Druck- bzw. Oberflächenkraft [N],
a Temperaturleitfähigkeit [m^2/s],
c molare Konzentration [$kmol/m^3$],
c_p spezifische Wärme [$kJ(kg \cdot K)$],
C_s Stefan-Boltzmann-Konstante, Strahlungskonstante des schwarzen Körpers ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ [$W/(K^4 \cdot m^2)$],
g Erdbeschleunigung [m/s^2],
Δh_R Reaktionsenthalpie [kJ/kg],
k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ([s^{-1}], bei Reaktionsordnung 1),
l charakteristische Länge [m],
$\dot{m}_c$, $\dot{m}_D$, $\dot{m}_\beta$ Massenstrom, konvektiv, diffusiv, Stoffübergang [m/s],
Δp Druckverlust [N/m^2],
$\dot{q}_c$, $\dot{q}_s$, $\dot{q}_\alpha$, q_λ Wärmestromdichte, transportiert mit Stoffstrom, Strahlung, Konvektion, Leitung [W/m^2],
r Reaktionsgeschwindigkeit [$kg/(m^3 \cdot s)$],
w Geschwindigkeit [m/s],
D Diffusionskoeffizient [m^2/s],
T absolute Temperatur [K],
α Wärmeübergangskoeffizient [$W/(m^2 \cdot K$],
β Stoffübergangskoeffizient [m/s],
β_v thermischer Volumenausdehnungskoeffizient [K^{-1}],
ε Emissionsverhältnis Realkörper/schwarzer Strahler [−],
η dynamische Viskosität [$kg/(m \cdot s) \triangleq Pa \cdot s$],
ϑ Temperatur [°C],
λ Wärmeleitfähigkeit [$W/(m \cdot K)$],
ν kinematische Viskosität [m^2/s],
ϱ Dichte, Partialdichte [kg/m^3],
σ Oberflächenspannung [N/m].

Indizes

a axial
M Modell
R Reibung
I,II Phasenbezeichnung

1.7.3 Stoffdurchgang

Unter *Stoffdurchgang* versteht man den Stofftransport von einer Fluidphase in eine andere durch die zwischen ihnen ausgebildete Phasengrenzfläche hindurch.

Der Stofftransportwiderstand insgesamt kann dabei wie beim Wärmedurchgang in Einzelwiderstände aufgeteilt werden, wie später noch gezeigt wird. Es gibt jedoch zwischen Stoffdurchgang und Wärmedurchgang folgende wesentliche Unterschiede:

- Die für die Wärmeübertragung maßgebende Fläche ist eine feste Wand definierter Form. Sie trennt die beiden fluiden Phasen voneinander. Beim Stoffdurchgang berühren sich die beiden Fluidphasen und bilden eine meist keineswegs einfach festlegbare, von Apparateeinbauten, Strömungszustand und Stoffgrößen der Phasen abhängige Phasengrenzfläche. Es wird angenommen, daß an dieser Phasengrenzfläche das Gleichgewicht zwischen den Phasen eingestellt ist. Dieses Phasengleichgewicht muß bei der Behandlung des Stoffdurchgangs beachtet werden.

- Die Einzelwiderstände beim Wärmedurchgang sind experimentell einfach zugänglich. Beim Stoffdurchgang zwischen zwei Fluidphasen kann nur der Gesamtwiderstand experimentell bestimmt werden, und dies auch nur unter schwierigeren experimentellen Bedingungen. Die Einzelwiderstände beim Wärmedurchgang sind: Widerstand bei der Konvektion im fluiden Medium 1, Wärmeleitwiderstand in der Wand, Widerstand bei der Konvektion im fluiden Medium 2. Beim Stoffdurchgang betrachtet man im allgemeinen einen Stofftransportwiderstand in jeder Phase. Bei den meisten Modellen zur Behandlung des Stoffdurchgangs (Zweifilmtheorie, Oberflächenerneuerungstheorien) wird angenommen, daß in der Phasengrenzfläche kein Stofftransportwiderstand vorliegt. Dies trifft jedoch nicht immer zu. Es können beispielsweise Grenzflächenhemmungen auftreten, wenn sich grenzflächenaktive Substanzen in der Grenzfläche anreichern. Oder es können Grenzflächenreaktionen auftreten, wenn der durch die Grenzfläche zu transportierende Stoff in den beiden Phasen in verschiedener Form vorliegt. Auch kann der Stofftransport erheblich durch in der Phasengrenzfläche auftretende Wirbel (Grenzflächenturbulenz, Marangoni-Effekt) beeinflußt werden.

1.7.3.1 Zweifilmtheorie, Stoffdurchgangskoeffizient, Turbulenztheorien

Die Zweifilmtheorie [0.4] zur Beschreibung des Stoffdurchgangs geht von der Vorstellung aus, daß der für den Stoffdurchgang maßgebende Widerstand in zwei an die Phasengrenzfläche angrenzenden Grenzschichten liegt. In diesen laminaren Grenzschichten wird Stoff nur durch molekulare Diffusion transportiert. An der Phasengrenzfläche herrscht Phasengleichgewicht. Die Phasengrenzfläche selbst stellt keinen Stofftransportwiderstand dar. Im Kern der Phasen erfolgt der Stofftransport durch turbulente Konvektion sehr schnell, so

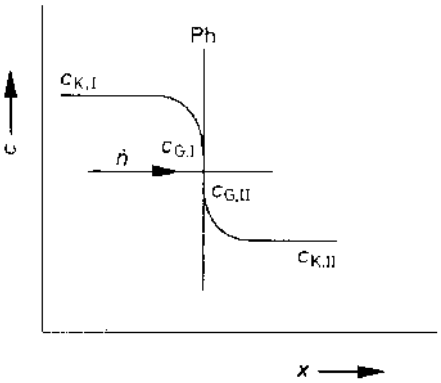


Abb. 1-48. Zur Erläuterung des Stoffdurchgangs, Zweifilmtheorie.
Ph Phasengrenzfläche,
c Konzentration des transportierten Stoffs,
x Ortskoordinate.

daß man von einer einheitlichen Konzentration $c_{K,I}$ beziehungsweise $c_{K,II}$ ausgehen kann (s. Abb. 1-48).

Für den von Phase I nach Phase II zu transportierenden Stoff gilt nach den Betrachtungen in Abschn. 1.7.2 und gemäß Abb. 1-48

$$\dot{n} = \beta_I \cdot A \cdot (c_{K,I} - c_{G,I}) \tag{1-168}$$

bzw., da der an der Phasengrenzfläche ankommende Stoff aus Phase I durch sie hindurch in Phase II weitertransportiert wird

$$\dot{n} = \beta_{II} \cdot A \cdot (c_{G,II} - c_{K,II}) \,. \tag{1-169}$$

Hierin bedeuten:

$\dot{n}$	transportierter Stoffmengenstrom,
β_I, β_{II}	Stoffübergangskoeffizienten in Phase I und Phase II,
$c_{K,I}, c_{K,II}$	Konzentrationen des transportierten Stoffs im Kern von Phase I beziehungsweise II,
A	Phasengrenzfläche,
$c_{G,I}, c_{G,II}$	Konzentrationen des transportierten Stoffs an der Phasengrenzfläche.

Weiterhin gilt wegen des an der Grenzfläche eingestellten Phasengleichgewichts

$$c_{G,I} = K^* \cdot c_{G,II} \tag{1-170}$$

mit K^* als der Gleichgewichtskonstanten (s. Abb. 1-49 und Abschn. 1.4).

Für das Konzentrationsgefälle in der Phase I ergibt sich aus

$$c_{K,I} - c_{G,I} = \frac{\dot{n}}{\beta_I \cdot A} \tag{1-171}$$

und in der Phase II

$$c_{G,II} - c_{K,II} = \frac{\dot{n}}{\beta_{II} \cdot A}. \tag{1-172}$$

Führt man die zu den Konzentrationen des transportierten Stoffs $c_{K,I}$ und $c_{K,II}$ gehörigen Gleichgewichtskonzentrationen c^*_{II} und c^*_I ein, so gilt

$$c_{K,I} = K^* \cdot c^*_{II} \tag{1-173}$$

und

$$c_{K,II} = \frac{1}{K^*} \cdot c^*_I. \tag{1-174}$$

Man kann nun Gl. 1-171 wie folgt umschreiben

$$c^*_{II} - c_{G,II} = \frac{\dot{n}}{K^* \cdot \beta_I \cdot A}. \tag{1-175}$$

Addiert man die Gl. 1-172 und 1-175, so erhält man

$$c^*_{II} - c_{K,II} = \frac{\dot{n}}{A}\left(\frac{1}{\beta_{II}} + \frac{1}{K^* \cdot \beta_I}\right). \tag{1-176}$$

Man hat somit die experimentell kaum zugängliche Konzentration $c_{G,II}$ an der Phasengrenzfläche eliminiert.

Führt man einen Stoffdurchgangskoeffizienten k_{II}, durch den der Gesamtstoffdurchgangswiderstand auf Phase II bezogen wird, wie folgt ein

$$\frac{1}{k_{II}} = \frac{1}{\beta_{II}} + \frac{1}{K^* \cdot \beta_I}, \tag{1-177}$$

so ergibt sich für den Stoffstrom $\dot{n}$

$$\dot{n} = k_{II} \cdot A \cdot (c^*_{II} - c_{K,II}) \tag{1-178}$$

bei Bezug aller Größen auf die Phase II.

Analog erhält man für die Phase I als Bezugsphase

$$\frac{1}{k_I} = \frac{1}{\beta_I} + \frac{K^*}{\beta_{II}} \tag{1-179}$$

und

$$\dot{n} = k_I \cdot A \cdot (c_{K,I} - c^*_I). \tag{1-180}$$

Die Gl. 1-177 und 1-179 zeigen, wie sich der jeweilige Reziprokwert des Stoffdurchgangskoeffizienten als Maß für den Stoffdurchgangswiderstand aus Einzelwiderständen der beiden Phasen I und II zusammensetzt. Für $\beta_{II} \gg \beta_I$ ist $k_I \approx \beta_I$, der Gesamtstoffdurchgangswiderstand wird hauptsächlich durch den Widerstand in Phase I bestimmt. Für $\beta_I \gg \beta_{II}$ ist $k_{II} \approx \beta_{II}$, der Gesamtstoffdurchgangswiderstand wird hauptsächlich durch den Widerstand in Phase II festgelegt.

Das Verhältnis

$$\frac{c_{K,I} - c_{G,I}}{c_{G,II} - c_{K,II}} = \frac{\beta_{II}}{\beta_I} = \tan \varkappa, \tag{1-181}$$

das sich aus den Gl. 1-168 und 1-169 ableiten läßt, entspricht der Steigung der Strecke $\overline{P_1P_2}$ in Abb. 1-49. Die Zweifilmtheorie beschreibt

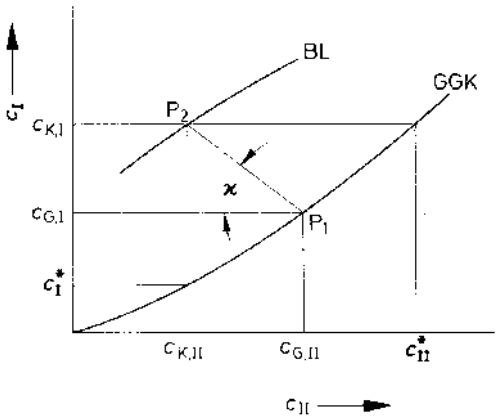


Abb. 1-49. Konzentrationsdiagramm für den Stoffdurchgang.
BL Bilanz- oder Arbeitslinie,
GGK Gleichgewichtskurve,
c_I Konzentration des transportierten Stoffs in Phase I,
c_{II} Konzentration des transportierten Stoffs in Phase II.

nur unvollkommen die tatsächlichen Stofftransportverhältnisse, wie sie bei thermischen Trennoperationen auftreten. Trotzdem wird sie nach wie vor besonders für die Auswertung von Stoffaustauschmessungen angewandt. In den Vorrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen ist die jeweilige Phasengrenzfläche meist nicht fest vorgegeben. Sie wird stetig unter der Wirkung der strömenden Phasen verändert, erneuert. Diese Oberflächenveränderung wird bei der Penetrationstheorie von HIGHBIE [1.93] und der Oberflächenerneuerungstheorie von DANCKWERTS [1.94] berücksichtigt, was eine genauere Beschreibung des Stoffdurchgangs gestattet. Aus den Turbulenztheorien folgt, daß der Stoffübergangskoeffizient β dem Diffusionskoeffizienten D nicht direkt proportional ist (s. Gl. 1-167), sondern der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten

$$\beta \sim \sqrt{D}\,. \tag{1-182}$$

1.8 Stationäre Gleichstromoperationen

In Abschn. 1.1 wurde das Gleichstromprinzip behandelt. Dieses Gleichstromprinzip soll Grundlage für die folgende allgemeine Behandlung von stationären Gleichstromoperationen sein.

Gemäß Abb. 1-50 werden zwei nicht mischbare Phasen Ph I und Ph II im Gleichstrom durch eine Trennvorrichtung geführt. Die Phasen können jeweils aus einem Gemisch mehrerer Komponenten bestehen, von denen eine Komponente beim Kontakt der beiden Phasen von Phase I in Phase II wandern soll. Die Phasen setzen sich also jeweils aus einem (mehrkomponentigen) Träger und der auszutauschenden Komponente zusammen.

Eine Mengenbilanzierung über die gesamte Trennvorrichtung (s. Bilanzraum BR I in Abb. 1-50 und Abschn. 1.3) liefert für die ausgetauschte Komponente

$$\dot{L}_\alpha \cdot x_\alpha - \dot{L}_\omega \cdot x_\omega = \dot{G}_\omega \cdot y_\omega - \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha \tag{1-183}$$

mit

$\dot{L}_\alpha$, $\dot{L}_\omega$ Eintritts- bzw. Austrittsmengenstrom der Phase I,

x_α, x_ω Stoffmengenanteil der ausgetauschten Komponente im Eintritt bzw. Austritt (Phase I),

$\dot{G}_\alpha$, $\dot{G}_\omega$ Eintritts- bzw. Austrittsmengenstrom der Phase II,

y_α, y_ω Stoffmengenanteil der ausgetauschten Komponente in Phase II im Eintritt bzw. Austritt.

Da nur eine Komponente selektiv zwischen beiden Phasen ausgetauscht wird, ändern sich zwar die Gesamtmengenströme der beiden Phasen in der Trennvorrichtung, nicht aber die Mengenströme der bezüglich des Stoffaustausches inerten Träger in beiden Phasen. Be-

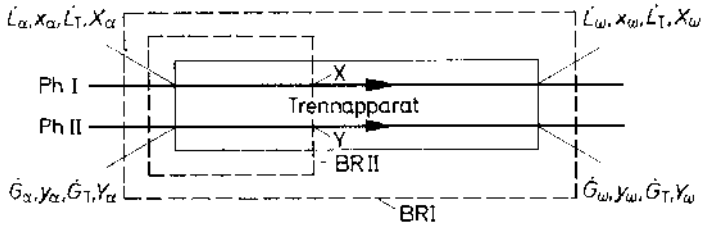


Abb. 1-50. Zur Erläuterung der Verhältnisse bei stationären Gleichstromoperationen.
PhI Phase I,
PhII Phase II,
BRI Bilanzraum I (gesamter Trennapparat),
BRII Bilanzraum II (Teil des Trennapparats).

zieht man auf diese konstanten Trägermengenströme $\dot{L}_T$ und $\dot{G}_T$, und führt man anstelle der Stoffmengenanteile x, y entsprechende Stoffmengenbeladungen X, Y ein, so erhält man aus Gl. 1-183

$$\dot{L}_T \cdot (X_\alpha - X_\omega) = \dot{G}_T \cdot (Y_\omega - Y_\alpha) . \qquad (1\text{-}184)$$

Diese Gleichung stellt in einem Y,X-Koordinatensystem eine Gerade mit der Steigung $-\dot{L}_T/\dot{G}_T$ dar, die zwischen zwei Punkten $P_1(X_\alpha, Y_\alpha)$ und P_2 (X_ω, Y_ω) verläuft (s. Abb. 1-51). Formuliert man die Mengenbilanz für die ausgetauschte Komponente über einen Teil der Trennvorrichtung (Bilanzraum BR II in Abb. 1-50), so erhält man

$$\dot{L}_T \cdot (X_\alpha - X) = \dot{G}_T \cdot (Y - Y_\alpha) . \qquad (1\text{-}185)$$

Dies ist in Y, X-Koordinaten ebenfalls die Gleichung einer Geraden mit der Steigung $-\dot{L}_T/\dot{G}_T$, die zwischen zwei Punkten $P_1(X_\alpha, Y_\alpha)$ und $P(X, Y)$ verläuft (Abb. 1-51).

Die Gerade wird *Bilanzgerade* oder *Arbeitsgerade* der Trennoperation mit stationär im Gleichstrom geführten Phasen genannt. Sie ist identisch mit der Geraden gemäß Gl. 1-184. Punkte der Bilanzgeraden verknüpfen Beladungen X und Y in beliebig gewählten Querschnitten der Trennvorrichtung. Der Anfangspunkt P_1 der Bilanzgeraden charakterisiert den Eintrittsquerschnitt, ihr Endpunkt P_2 den Austrittsquerschnitt.

(Nimmt man gemäß Gl. 1-183 Stoffmengenanteile als Konzentrationsmaß, so wird aus der Bilanzgeraden gemäß Gl. 1-185 eine gekrümmte Bilanzlinie. Dies ist auch für Beladungen als Konzentrationsmaß dann der Fall, wenn die Trägermengenströme $\dot{L}_T$ und $\dot{G}_T$ über die Länge der Trennvorrichtung nicht streng konstant bleiben.)

Man ergänzt nun das Y, X-Diagramm (Abb. 1-51) durch die Gleichgewichtskurve $Y(X)$ als Verbindungslinie der durch die Beladungen Y und X gekennzeichneten Gleichgewichtszustände der beiden Phasen I und II. Der Schnittpunkt Q (X_G, Y_G) von Bilanzgerade und Gleichgewichtskurve charakterisiert die Verhältnisse im Austrittsquerschnitt, wenn die Trennvorrichtung als theoretische Stufe wirkt. Zwischen den sie verlassenden Phasen hat sich dann gerade Gleichgewicht eingestellt.

Wandert nun umgekehrt die Austauschkomponente von Phase II in Phase I, so verläuft die Bilanzgerade oberhalb der Gleichgewichtskurve, wie Abb. 1-52 zeigt.

Die Gleichstromführung der stoffaustauschenden Phasen wird in der Praxis der ther-

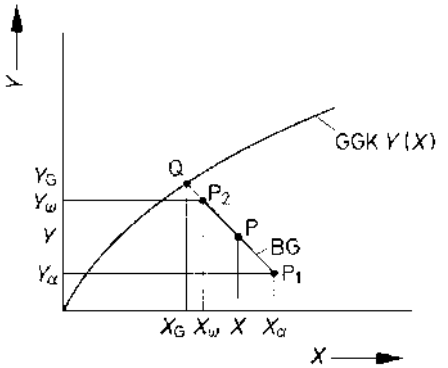


Abb. 1-51. Beladungsdiagramm für stationäre Gleichstromoperationen mit Transport von Stoff aus Phase I in Phase II.
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanzgerade,
Y Beladung in Phase II,
X Beladung in Phase I.

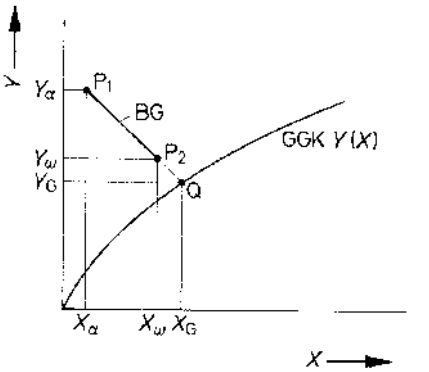


Abb. 1-52. Beladungsdiagramm für stationäre Gleichstromoperationen mit Transport von Stoff aus Phase II in Phase I.
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanzgerade,
Y Beladung in Phase II,
X Beladung in Phase I.

mischen Trennung homogener Gemische nur vereinzelt angewandt (siehe z.B. Gleichstromdestillation, Gleichstromtrocknung).

Von größerer praktischer Bedeutung ist die Gegenstromführung der Phasen, die im folgenden Abschnitt allgemein behandelt werden soll.

1.9 Stationäre Gegenstromoperationen

Das in Abschn. 1.1 behandelte Gegenstromprinzip soll Grundlage für die folgende allgemeine Behandlung von stationären Gegenstromoperationen sein.

Die in einer einzigen Trennstufe erzielbare Trennung eines Gemischs reicht im allgemeinen nicht aus, um die an die erhaltenen Fraktionen gestellten Reinheitsanforderungen zu erfüllen (s. Abb. 1-53). Um den Trenneffekt zu verbessern, können mehrere Einzeltrennstufen als Kaskade hintereinander geschaltet werden. Eine Kaskade ist eine Trenneinrichtung, die aus mehreren gleichartigen, in Serie geschalteten Stufen oder Trenneinheiten besteht (Abb. 1-53).

Werden die am Stoffaustausch beteiligten Phasen im Gegenstrom geführt, so läßt sich die Serienschaltung von Einzeltrennstufen in einer Gegenstromkolonne als Gegenstromkaskade realisieren (Abb. 1-54). Man kommt damit zu einer apparativ und betrieblich einfachen und wirtschaftlichen Lösung des Problems, einen Einzelstufentrenneffekt zu vervielfachen. Die Gegenstromphasen müssen dabei nicht unbedingt stufenweise miteinander in Kontakt treten, wie dies z.B. in Bodenkolonnen der Fall ist. Sie können auch in dauernder Berührung über die gesamte stoff- und wärmeaustauschende Gegenstromkolonnenhöhe gehalten werden.

Zur Auslegung von Gegenstromkolonnen werden im wesentlichen zwei Theorien benutzt, die Theorie der Trennstufen und die kinetische Theorie der Gegenstrom-Gemischzerlegung. Sie werden je nach Art des Gegenstromverfahrens, je nach Art der Einbauten der Gegenstromkolonne und je nach Art des zu zerlegenden Gemischs und seiner physikochemischen Eigenschaften angewandt.

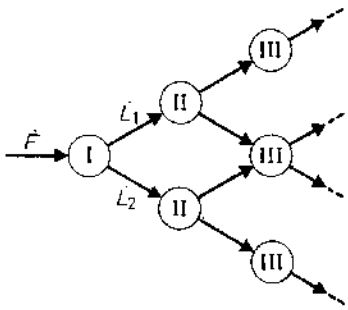


Abb. 1-53. Hintereinanderschaltung einzelner Trennstufen (Kaskade).
I, II, III gleichartige Einzeltrennstufen,
$\dot{F}$ zu zerlegendes Gemisch,
$\dot{L}_1, \dot{L}_2, \ldots$ Einzelfraktionen.

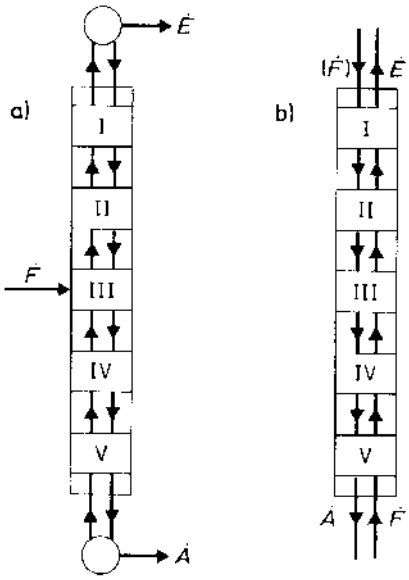


Abb. 1-54. Gegenstromkolonne.
a) Rücklaufprinzip
b) Durchlaufprinzip
$\dot{F}$ zu zerlegendes Gemisch,
$\dot{E}$ Kopffraktion der Kolonne („Kopfprodukt"),
$\dot{A}$ Sumpffraktion der Kolonne („Sumpfprodukt"),
I, ..., V Trennstufen der Gegenstromkolonne.

1.9.1 Theorie der Trennstufen

Das in der Praxis üblicherweise gestellte Trennproblem ist folgendes: ein Gemisch einer bestimmten Zusammensetzung soll in zwei Fraktionen so zerlegt werden, daß diese jeweils eine bestimmte Zusammensetzung aufweisen. Soll die Trennung in einer Gegenstromkolonne vollzogen werden, ist die stoff- und wärmeaustauschende Höhe der Gegenstromkolonne zu bestimmen. Zur Bestimmung dieser Höhe denkt man sich die Kolonne in hintereinander geschaltete Einzeltrennstufen zerlegt, die als theoretische Stufen (s. Abschn. 1.1) wirken. Mit der Festlegung der Zahl der theoretischen Stufen und einer Korrektur mit einem „Stufenaustauschgrad" (Verstärkungsverhältnis) ist auch die zur Lösung des gestellten Trennproblems erforderliche Höhe der Gegenstromkolonne festgelegt.

Die Bestimmung der Zahl der erforderlichen Trennstufen der Gegenstromkolonne soll im folgenden besprochen werden.

Gemäß Abb. 1-55 werden zwei nicht mischbare Phasen PhI und PhII im Gegenstrom durch die Kolonne geführt. Die Phasen können jeweils aus einem Gemisch mehrerer Komponenten bestehen, von denen eine Komponente beim Kontakt der beiden Phasen von Phase I in Phase II wandern soll. Die Phasen setzen sich also jeweils aus einem (mehrkomponentigen) Träger und der auszutauschenden Komponente zusammen.

Mit analogen Bezeichnungen wie beim Phasengleichstrom liefert eine Mengenbilanzierung über die gesamte Trennkolonne (Bilanzraum I in Abb. 1-55) für die ausgetauschte Komponente

$$\dot{L}_\alpha \cdot x_\alpha + \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha = \dot{L}_\omega \cdot x_\omega + \dot{G}_\omega \cdot y_\omega \quad (1\text{-}186)$$

bzw. mit Stoffmengenbeladungen als Konzentrationsmaß

$$\dot{G}_\mathrm{T} \cdot (Y_\omega - Y_\alpha) = \dot{L}_\mathrm{T} \cdot (X_\alpha - X_\omega)\,. \quad (1\text{-}187)$$

Eine Mengenbilanzierung über einen Kolonnenabschnitt (Bilanzraum II in Abb. 1-55) liefert für die ausgetauschte Komponente

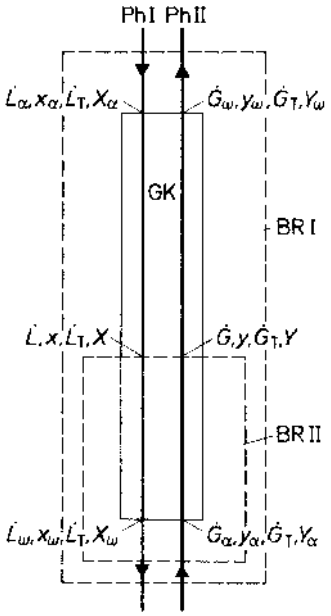


Abb. 1-55. Zur Erläuterung der Verhältnisse in Gegenstromkolonnen.
PhI Phase I,
PhII Phase II,
BRI Bilanzraum I (gesamte Trennkolonne),
BRII Bilanzraum II (Kolonnenteil),
GK Gegenstromkolonne.

$$\dot{L} \cdot x + \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha = \dot{L}_\omega \cdot x_\omega + \dot{G} \cdot y \quad (1\text{-}188)$$

bzw.

$$\dot{G}_\mathrm{T} \cdot (Y - Y_\alpha) = \dot{L}_\mathrm{T} \cdot (X - X_\omega)\,. \quad (1\text{-}189)$$

Die Gl. 1-187 und 1-189 stellen im Y, X-Koordinatensystem eine zwischen $P_1(X_\omega, Y_\alpha)$ und $P_2(X_\alpha, Y_\omega)$ bzw. $P_1(X_\omega, Y_\alpha)$ und $P(X, Y)$ verlaufende Gerade dar, die *Bilanzgerade* oder *Arbeitsgerade*. Ihre Steigung ist durch das Verhältnis $\dot{L}_\mathrm{T}/\dot{G}_\mathrm{T}$ der Trägerströme gegeben. Die Bilanzgerade verläuft unterhalb der Gleichgewichtskurve, wenn Stoff aus Phase I in Phase II wandert. Die Bilanzgerade verläuft oberhalb der Gleichgewichtskurve, wenn Stoff aus Phase II in Phase I transportiert wird (s. Abb. 1-56). Die Bilanzgerade wird dann zur gekrümmten Linie, wenn die Trägermengenströme $\dot{L}_\mathrm{T}$ und $\dot{G}_\mathrm{T}$ nicht mehr streng über die Ko-

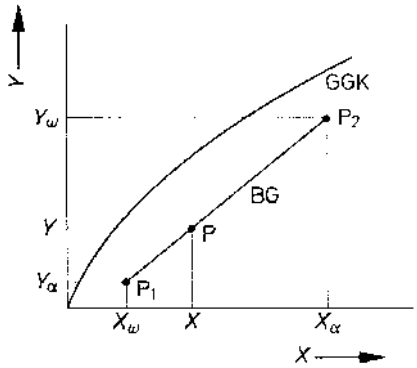


Abb. 1-56. Beladungs- oder Arbeitsdiagramm für Gegenstromoperationen in Gegenstromkolonnen.
BG Bilanzgerade,
GGK Gleichgewichtskurve,
Y Beladung in Phase II,
X Beladung in Phase I.

lonnenhöhe konstant bleiben, oder auch, wenn andere Konzentrationsmaße benutzt werden.

Punkte auf der Bilanzgeraden verknüpfen zusammengehörende Beladungen X und Y in beliebigen Querschnitten der Kolonne. Je weiter die Bilanzgerade von der Gleichgewichtskurve entfernt verläuft, desto größer ist das für den Stoffaustausch maßgebende Konzentrationgefälle, die Triebkraft, die „Gleichgewichtsstörung". Die Triebkräfte variieren über die Kolonnenhöhe, wie aus Abb. 1-56 hervorgeht. Berührt die Bilanzgerade die Gleichgewichtskurve, so wird die Triebkraft Null. Die kontaktierenden Phasen im gemeinsamen Kolonnenquerschnitt stehen im Phasengleichgewicht, der Stofftransport kommt zum Erliegen.

Bisher wurde nur der Fall behandelt, daß die abströmende Phase I der Kolonne als Frischphase zugeführt wird. Dieser Fall ist z. B. bedeutsam bei den Trennverfahren Absorption und Extraktion. Bei diesen Verfahren ist es auch zweckmäßig, mit Stoffmengenbeladungen als Konzentrationsmaß zu arbeiten, da sich im allgemeinen die Mengenströme von Lösungsmittel und inerten Trägerkomponenten über die Kolonnenhöhe kaum ändern.

Wird Phase I durch Phasenumwandlung oder Phasenumkehr aus Phase II in einem oberhalb der Gegenstromkolonne angeordneten Wärmeaustauscher erzeugt, so wird anstelle des einfachen Durchlaufprinzips das Rücklaufprinzip angewandt (s. Abb. 1-57). Phase I strömt dann nicht als Frischphase von außen der Kolonne zu, sondern wird als Rücklauf aus Phase II durch Phasenumkehr erhalten. Dies ist beispielsweise bei der Gegenstromdestillation oder Rektifikation der Fall.

Die Flüssigphase I, der Rücklauf, wird dort durch Total- oder Teilkondensation der aufströmenden Dampfphase II in einem am Kopfende mit der Kolonne gekoppelten Kondensator erzeugt. Führt man jetzt eine Mengenbilanzierung des oberen Teils der Gegenstromkolonne gemäß Abb. 1-57 durch, so erhält man für konstanten Dampfmengenstrom $\dot{G}$ und konstanten Rücklaufmengenstrom $\dot{L}$ bei Totalkondensation von Phase II

$$\dot{G} = \dot{L} + \dot{E} \tag{1-190}$$

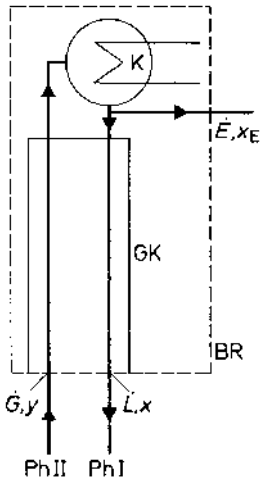


Abb. 1-57. Zur Erläuterung des Rücklaufprinzips in Gegenstromkolonnen.
GK Gegenstromkolonne,
K Kondensator,
BR Bilanzraum,
PhI Phase I (Rücklauf),
PhII Phase II (Dampfphase).

und für die betrachtete Austauschkomponente

$$\dot{G} \cdot y = \dot{L} \cdot x + \dot{E} \cdot x_E . \qquad (1\text{-}191)$$

Hieraus folgt für die Gleichung der Bilanz- oder Arbeitslinie der Rektifizierkolonne

$$y = \frac{\dot{L} \cdot x}{\dot{L} + \dot{E}} + \frac{\dot{E} \cdot x_E}{\dot{L} + \dot{E}} . \qquad (1\text{-}192)$$

Mit dem *Rücklaufverhältnis (reflux ratio)* v als dem Verhältnis von abströmendem Rücklauf $\dot{L} = \dot{R}$ und am Kopf der Kolonne entnommenem Erzeugnis $\dot{E}$

$$v = \frac{\dot{R}}{\dot{E}} \qquad (1\text{-}193)$$

folgt aus Gl. 1-192

$$y = \frac{v}{v+1} \cdot x + \frac{x_E}{v+1} . \qquad (1\text{-}194)$$

Gl. 1-194 stellt in einem y,x-Diagramm (s. Abb. 1-58) dann eine Gerade, die Bilanz- oder Arbeitsgerade mit der Steigung $v/(v+1)$ dar, wenn v über die Kolonnenhöhe konstant bleibt.

Dies ist dann der Fall, wenn beim Phasenkontakt in der Kolonne gerade soviel Stoff aus der Flüssigphase I in die Dampfphase II wandert wie umgekehrt. Die Mengenströme $\dot{L}$ und $\dot{G}$ bleiben dann über die Kolonnenhöhe konstant. Dies gilt bei adiabatem Betrieb der Kolonne streng nur bei Gleichheit der molaren Verdampfungsenthalpien und Idealverhalten der Gemischkomponenten.

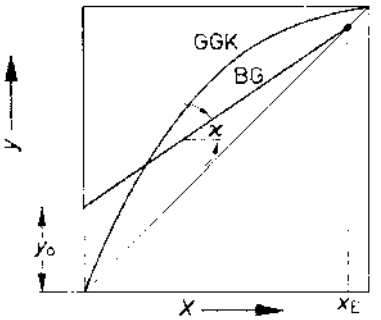


Abb. 1-58. Arbeitsdiagramm für ein binäres System.
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanz- oder Arbeitsgerade,
$\varkappa$ Steigungswinkel ($\tan \varkappa = v/[v+1]$),
y_0 Ordinatenabschnitt ($y_0 = x_E/[v+1]$),
x Stoffmengenanteil der leichter siedenden Komponente in der Flüssigphase,
y Stoffmengenanteil der leichter flüchtigen Komponente in der Dampfphase.

1.9.2 Verfahren zur Bestimmung der Zahl der theoretischen Trennstufen von Gegenstromkolonnen

Im folgenden sollen Verfahren zur Bestimmung der Zahl der für eine bestimmte Gemischtrennung in kontinuierlich betriebenen Gegenstromkolonnen erforderlichen theoretischen Stufen allgemein behandelt werden.

McCabe-Thiele-Verfahren

Ein einfaches grafisches Verfahren zur Bestimmung der theoretischen Stufen von Gegenstromkolonnen geht auf McCabe und Thiele [1.98] zurück.

Es basiert auf dem Begriff der *theoretischen Stufe (theoretische Trennstufe, theoretischer Boden)*. Nach Abschn. 1.1 ist die theoretische Stufe jener Teil eines Trennapparats, der einen Wärme- und Stofftransport zwischen sich in ihm berührenden Phasen so bewirkt, daß die ihn verlassenden Phasen im Phasengleichgewicht stehen.

Zur Lösung eines bestimmten Trennproblems muß die Gegenstromkolonne über eine bestimmte Zahl in Serie geschalteter theoretischer Stufen verfügen. Diese Zahl der theoretischen Stufen soll im folgenden am einfachen Beispiel einer Rektifizierkolonne zur teilweisen Zerlegung eines Zweistoffgemischs nach dem Verfahren von McCabe und Thiele grafisch ermittelt werden. Vorausgesetzt seien dabei gleiche molare Verdampfungsenthalpien der Gemischkomponenten und vernachlässigbare Enthalpieänderungen im Dampf und in

der Flüssigkeit, damit als Bilanzlinie eine Gerade benutzt werden kann. (Wie man ohne diese Voraussetzungen ebenfalls zu einer Lösung des Trennproblems kommt, soll in Abschn. 2.5.2.4 gezeigt werden.) Abb. 1-59 zeigt schematisch die Rektifizierkolonne mit n theoretischen Stufen und das dazugehörende y, x-Diagramm nach McCabe und Thiele.

Der die n-te Stufe verlassende Dampf mit dem Mengenstrom $\dot{G}$ und dem Stoffmengenanteil y_n an der leichter siedenden Komponente wird im Kondensator total kondensiert. Ein Teil $\dot{E}$ des Kondensats wird der Kolonne als Kopfprodukt mit einem Stoffmengenanteil $y_n = x_E$ an der leichter siedenden Komponente entnommen. Der Rest des Kondensats, $\dot{L} = \dot{G} - \dot{E}$, strömt der obersten Stufe n als Rücklauf mit x_E wieder zu. Dampf mit y_n und Rücklauf mit x_E sind über den Zusammenhang der Bilanzgeraden gemäß Gl. 1-194 allgemein miteinander verknüpft, wobei allerdings speziell $y_n = x_E$ sein muß. Die Bilanzgerade muß also durch Punkt A (x_E, $y_n = x_E$) als ihrem Schnittpunkt mit der Diagonalen im McCabe-Thiele-Diagramm verlaufen. Bei gegebenem Rücklaufverhältnis v ist die Bilanzgerade dann mit dem Ordinatenabschnitt $y_0 = x_E/(v + 1)$ und Punkt B (0, y_0) als Strecke $\overline{AB}$ festgelegt.

Die Bilanzgerade verknüpft allgemein entsprechend ihrer Ableitung die Stoffmengenanteile y_{n-1} und x_n zwischen zwei Stufen, also

$$y_{n-1} = \frac{v}{v+1} \cdot x_n + \frac{x_E}{v+1}. \qquad (1\text{-}195)$$

Da Stufe n als theoretische Stufe wirkt, steht der sie verlassende Dampf mit y_n im Phasengleichgewicht mit dem sie verlassenden Rücklauf mit x_n. Damit kann x_n zu y_n im McCabe-Thiele-Diagramm eingetragen werden als Punkt A_2 der Gleichgewichtskurve. Die Wirkung der theoretischen Stufe n wird also durch die Treppenstufe A_1, A_2, A charakterisiert. Ebenso können die Stufen $n - 1$, $n - 2$,... im McCabe-Thiele-Diagramm durch Fortzeichnen des Treppenzugs zwischen Gleichgewichtskurve und Bilanzgeraden charakterisiert werden.

Die Zahl der theoretischen Stufen kann also allgemein für jedes Gegenstromtrennverfahren einfach grafisch durch Einzeichnen eines Treppenzugs zwischen Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie, beginnend mit deren Anfangspunkt und endend mit deren Endpunkt, gefunden werden.

Aus Abb. 1-59 ist ersichtlich, daß eine Trennung des Zweistoffgemischs mit dem gewählten Rücklaufverhältnis v nur in ein Kopfpro-

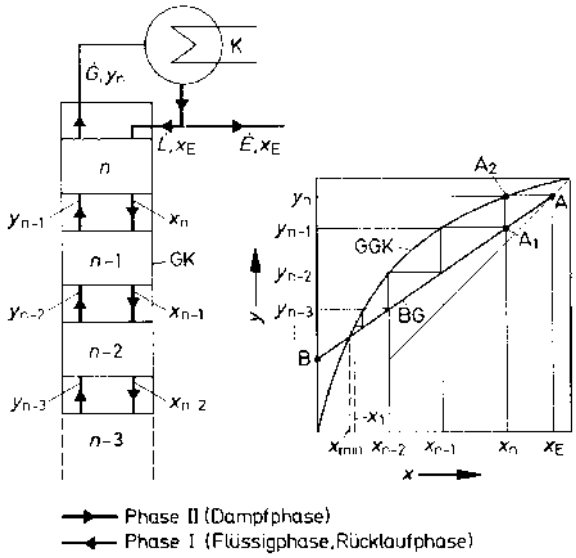


Abb. 1-59. Schema einer Rektifizierkolonne zur Trennung eines idealen Zweistoffgemischs und dazugehöriges McCabe-Thiele-Diagramm.

K Kondensator,
GK Rektifizierkolonne,
n, n-1, ... theoretische Trennstufen, Indizes für Dampf- und Rücklaufmolanteil der leichter siedenden Komponente,
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanz- oder Arbeitsgerade,
y Stoffmengenanteil der leichter siedenden Komponente im Dampf,
x Stoffmengenanteil der leichter siedenden Komponente im Rücklauf.

dukt mit x_E und ein Sumpfprodukt $x > x_{min}$ möglich ist. x_{min} selbst ließe sich nur mit unendlich vielen theoretischen Trennstufen erreichen. Das Rücklaufverhältnis v ist also für x_{min} das Mindestrücklaufverhältnis (s. Abschn. 2.5.2). Soll x_{min} bei der Trennung erreicht werden, so muß demzufolge das Rücklaufverhältnis über v hinaus angehoben werden. Doch weiteres hierzu in Abschn. 2.5.2.

Die grafische Bestimmung der Zahl der theoretischen Trennstufen für Gegenstromkolonnen, denen Phase I nicht als Rücklauf, sondern als Frischphase zugeführt wird, verläuft ganz analog dem Verfahren nach McCabe und Thiele. Auch hier wird die Zahl der theoretischen Stufen über einen zwischen Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie gezeichneten Treppenzug gefunden (s. Abb. 1-60). Auch hier kommt dem Verhältnis $\dot{L}_T/\dot{G}_T$ für die erzielbare Trennung entscheidende Bedeutung zu.

Eine in der Gegenstromkolonne installierte praktische Trennstufe vermag im allgemeinen keine Gleichgewichtseinstellung der sie verlassenden Phasen zu erzielen. Sie wirkt also schlechter als eine theoretische Stufe. Will man also aus der zuvor ermittelten Zahl der theoretischen Trennstufen die Zahl der in die Kolonne zu installierenden praktischen Stufen bestimmen, so muß man den in Abschn. 1.1 eingeführten Stufenaustauschgrad E (Austauschverhältnis, Murphree *efficiency*) berücksichtigen. E läßt sich je nach Zweckmäßigkeit auf die eine oder andere Phase beziehen. Bezieht man auf die aufströmende Phase, so erhält man für E_{gm}

$$E_{gm} = \frac{Y_u - Y_o}{Y_u - Y_{o_{th}}} \tag{1-196}$$

bzw.

$$E_{gm} = \frac{Y_o - Y_u}{Y_{o_{th}} - Y_u} \tag{1-197}$$

je nachdem, ob die Bezugskomponente aus Phase II in Phase I oder umgekehrt wandert (s. Abb. 1-61). $Y_{o_{th}}$ ist dabei die Beladung der

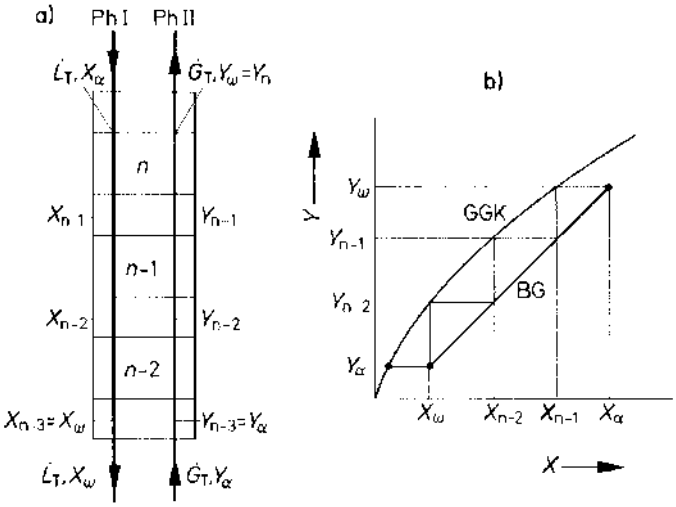


Abb. 1-60. Schema einer Gegenstromkolonne mit Stofftransport aus Phase II in Phase I (a) und Arbeitsdiagramm zur grafischen Bestimmung der Zahl der theoretischen Trennstufen (b).
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanzgerade,
$n, n-1, \ldots$ theoretische Trennstufen, Indizes für Beladung der Bezugskomponente in Phase I und Phase II,
Y Beladung der Bezugskomponente in Phase II,
X Beladung der Bezugskomponente in Phase I.

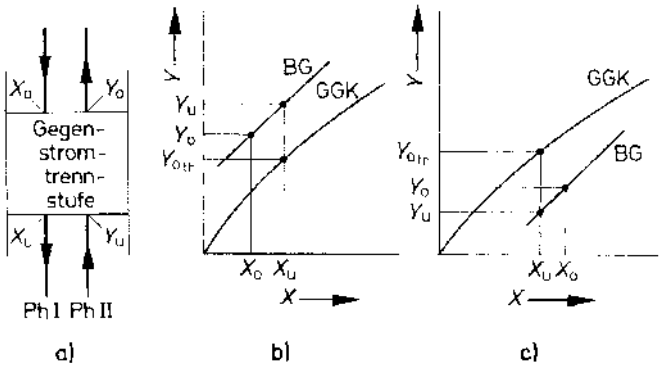


Abb. 1-61. Zur Erläuterung des Stufen- oder Murphree-Austauschgrads, Gegenstromtrennstufe schematisch und theoretisch und praktisch erreichbare Beladungsänderung der Bezugskomponente in der Stufe bei Stofftransport aus Phase II in Phase I und umgekehrt.
GGK Gleichgewichtskurve,
BG Bilanzgerade,
$Y_{o_{th}}$ Phasengleichgewichtsbeladung zu X_u.

aufströmenden Phase, wenn die Trennstufe als theoretische Stufe wirkt.

Abb. 1-61 läßt erkennen, wie der Stufenaustauschgrad bestimmt werden kann. Man braucht nur beispielsweise experimentell die Beladungen X_u und X_o der Bezugskomponente in der zu- und abströmenden Phase zu ermitteln, und kann dann sofort bei vorgegebener Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie den Stufenaustauschgrad E_{gm} der betrachteten Stufe als Streckenverhältnis dem Beladungs- oder Arbeitsdiagramm entnehmen.

Bezieht man auf die abströmende Phase, so erhält man für den Stufenaustauschgrad E_{lm} Ansätze, die den Gl. 1-196 und 1-197 sinngemäß entsprechen. Der Stufenaustauschgrad variiert entsprechend dem Verlauf von Bilanzlinie und Gleichgewichtskurve von Stufe zu Stufe. Er ist abhängig von der Bauform der Trennstufe, von den gewählten Betriebsbedingungen in der Kolonne und von den Eigenschaften der kontaktierenden Phasen und muß in der Regel experimentell bestimmt werden. In einigen einfachen Fällen läßt er sich auch mit meist empirisch ermittelten Ansätzen vorausberechnen. (Infolge der in der Praxis meist nicht vorliegenden idealen Vermischung der die Trennstufe verlassenden Phasen stellt der oben definierte Stufenaustauschgrad E_{gm} eine über den Kolonnenquerschnitt aus lokalen Stufenaustauschgraden E_g gemittelte Größe dar, s. Abschn. 2.5.6.1. Er ist aus diesen lokalen Austauschgraden nur dann vorausberechenbar, wenn die Strömungsverhältnisse der Phasen über den Kolonnenquerschnitt bekannt sind.)

Ist E_{gmm} ein über alle Stufen gemittelter Stufenaustauschgrad, so erhält man näherungsweise die Zahl N_p der zu installierenden praktischen Trennstufen aus der grafisch oder rechnerisch ermittelten Zahl N_t der theoretischen Trennstufen mit

$$N_p = \frac{N_t}{E_{gmm}}. \tag{1-198}$$

Diese Näherungslösung kann dann zu erheblichen Fehlern führen, wenn die Steigungen von Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie sehr unterschiedlich sind. Für diesen Fall ist es zweckmäßiger, gemäß Abb. 1-62, eine zwischen Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie verlaufende „Pseudogleichgewichtskurve“ einzuführen.

Sie wird dadurch festgelegt, daß man die senkrechten Abstände zwischen Bilanzlinie

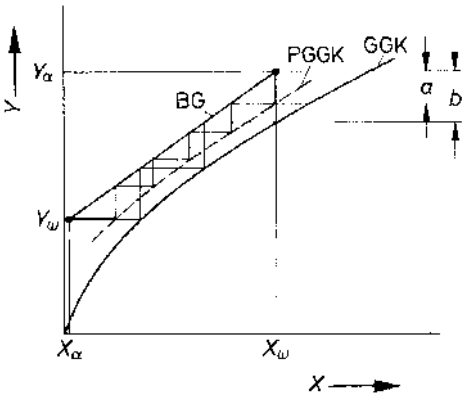


Abb. 1-62. Zur Bestimmung der Zahl der praktischen Trennstufen.
GGK Gleichgewichtskurve,
PGGK Pseudogleichgewichtskurve,
BG Bilanzgerade,
Y Beladung in Phase II,
X Beladung in Phase I.

und Gleichgewichtskurve entsprechend dem Stufenaustauschgrad E_{gm} teilt:

$$a = E_{gm} \cdot b\,. \tag{1-199}$$

Die Zahl N_p der praktischen Stufen ist dann durch den zwischen Bilanzlinie und Pseudogleichgewichtskurve eingetragenen Treppenzug festgelegt. Dabei ist E_{gm} in Gl. 1-199 der mehrfach im betrachteten Beladungsintervall $X_\alpha \rightarrow X_\omega$, angesetzte Stufenaustauschgrad.

Die Theorie der Trennstufen ist besonders dann für die Bestimmung der stoff- und wärmeaustauschenden Kolonnenhöhe von Bedeutung, wenn Kolonnenböden als Einbauten gewählt werden (s. Abschn. 2.5.6.1). Hier tauschen die Gegenstromphasen im allgemeinen nur im Bereich der Böden Stoff(e) und Wärme aus. Die Theorie der Trennstufen ist jedoch auch für Füllkörper- und Packungskolonnen von Bedeutung, wenn man die *Wertungszahl* n_t oder ihren Reziprokwert *HETP* bzw. *HETS* einführt. Die Wertungszahl n_t

$$n_t = \frac{N_t}{Z} \tag{1-200}$$

stellt die Zahl der theoretischen Stufen *NTS* dar, die einer Füllkörperschütthöhe oder Packungshöhe Z in der Wirkung entsprechen. In Gl. 1-200 ist N_t die Zahl der theoretischen Stufen, die die Schütt- oder Packungshöhe Z insgesamt wirkungsmäßig aufweist. Der Reziprokwert der Wertungszahl $HETP \equiv HETS$

$$HETP = \frac{1}{n_t} \tag{1-201}$$

ist demzufolge die Füllkörperschütthöhe oder Packungshöhe, die wie eine theoretische Stufe wirkt (*HETP: Height Equivalent to one Theoretical Plate,* oder *HETS: Height Equivalent to one Theoretical Stage*).

Wertungszahl n_t und damit auch *HETS* sind von Füllkörperform, Packungsart bzw. Einbautengeometrie allgemein, von den gewählten Betriebsbedingungen und von den Eigenschaften der Gegenstromphasen abhängig. Sie lassen sich experimentell ermitteln oder in besonders einfachen Fällen auch vorausberechnen.

Die experimentelle Ermittlung von Belastbarkeit, Trennwirkung und Druckverlust von Trenneinrichtungen erfolgt in Versuchsanlagen, deren Größe wesentlich von den Übertragungskriterien (Scale-Up) der jeweiligen Verfahrenseinheit, der Komplexität des ablaufenden Trennprozesses und evtl. auch von den Kosten der technischen Anlage abhängt. Als Anhaltswerte für Scale-Up-Faktoren können gelten [1.167, 1.169, 1.170] für:

- Rohrreaktoren bis 10 000
- Wirbelschichtreaktoren 50 bis 100
- Destillation/Rektifikation 1 000 bis 10 000
- Flüssig/Flüssig-Extraktion 500 bis 1 000
- Trocknung 20 bis 50
- Kristallisation 20 bis 30.

Angepaßt an die mögliche Maßstabsvergrößerung für das zu untersuchende Trennverfahren werden als komplette Versuchsanlagen (Tab. 1-23.2) für die Trennanlage in der Praxis

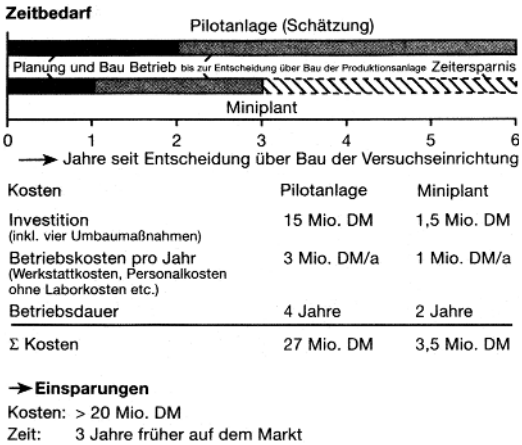
- *Miniplants* (Kleinversuchsanlage mit einer mittleren Kapazität ca. 0,1 bis 1 kg/h, Vergrößerungsfaktor ca. 1.000 bis 10.000 bestehend aus Anlagenkomponenten, wie sie im Labor eingesetzt werden) und
- *Pilotanlagen* (Pilot Plant, halbtechnische sog. integrierte Versuchsanlage als Abbild

Tab. 1-23.2. Minplant und Pilotanlage. Charakterisierende Daten und Vergleich [1.167, 1.169 bis 1.172].

Vergleichskriterien	Miniplant	Pilotanlage
● Durchsatz	ca. 0,5..5 kg/h	ca. 10..≥ 100 kg/h
● Vergrößerungsfaktor auf Produktionsanlage	> 1000	ca. 10..100
● Abmessungsbeispiele		
Kolonne (Durchmesser)		
Bodenkolonne	≥ 50 mm	> 100 mm
Packungskolonne	≥ 35 mm	> 100 mm
Reaktoren (Durchmesser bzw. Volumen)		
Rohrreaktoren	≥ 4 mm	> 100 mm
Rührkesselreaktoren	< 1 l	> 100 l
Wärmeaustauscher		
Wärmeaustauschfläche	≥ 0,1 m^2	> 1 m^2
Maschinen (Grenzen der Miniaturisierung bezüglich Durchsatz bzw. Austrag)		
Kolbenpumpe	10 ml/h	
Kreiselpumpe	100 l/h	
Kristallisatoren	ca. 1 kg/h	
Zentrifuge	5 l/h	
Rohrleitungen	≥ DN 3	
Armaturen	≥ DN 3	
● Ziele beim Experimentieren mit kompletten Versuchsanlagen		
Überprüfung von Labordaten	+++	+++
Ermittlung von Betriebsparametern, Betriebsbereichen und Leistungsdaten von Anlagenstufen und Apparaten	+	+++
Katalysatorwirksamkeit, Katalysatorstandzeit	+++	+++
Auffinden von in Spuren auftretenden störenden Neben- und Zwischenprodukten in Kreisläufen	+++	+++
Auffinden von Ablagerungen im Langzeitbetrieb	+	+++
Langzeittests von Werkstoffen und Prozeßbedingungen	+	+++
Schwachstellenanalytische Untersuchungen der Anlagenkomponenten	+	+++
Sicherheitstechnische Analyse	+	+++
Produktionskostenanalyse	+	+++
Systemtechnische Untersuchungen	+	++
Untersuchung verschiedener Fahrweisen der Anlage (Anfahr- und Abschaltverhalten etc.)	–	++
Schulung des Betriebspersonals	–	++
Erzeugung von Musterprodukt für anwendungstechnische Untersuchungen und Markttests	+	++

Symbole:
+++ gut möglich bzw. Hauptziele des Experimentierens
++ möglich
+ bedingt möglich
– i. allg. nicht möglich

Zeit- und Kostenersparnis durch Einsatz der Miniplanttechnik gegenüber einer Pilotanlage am Beispiel einer mehrstufigen Wirkstoffsynthese [1.172]



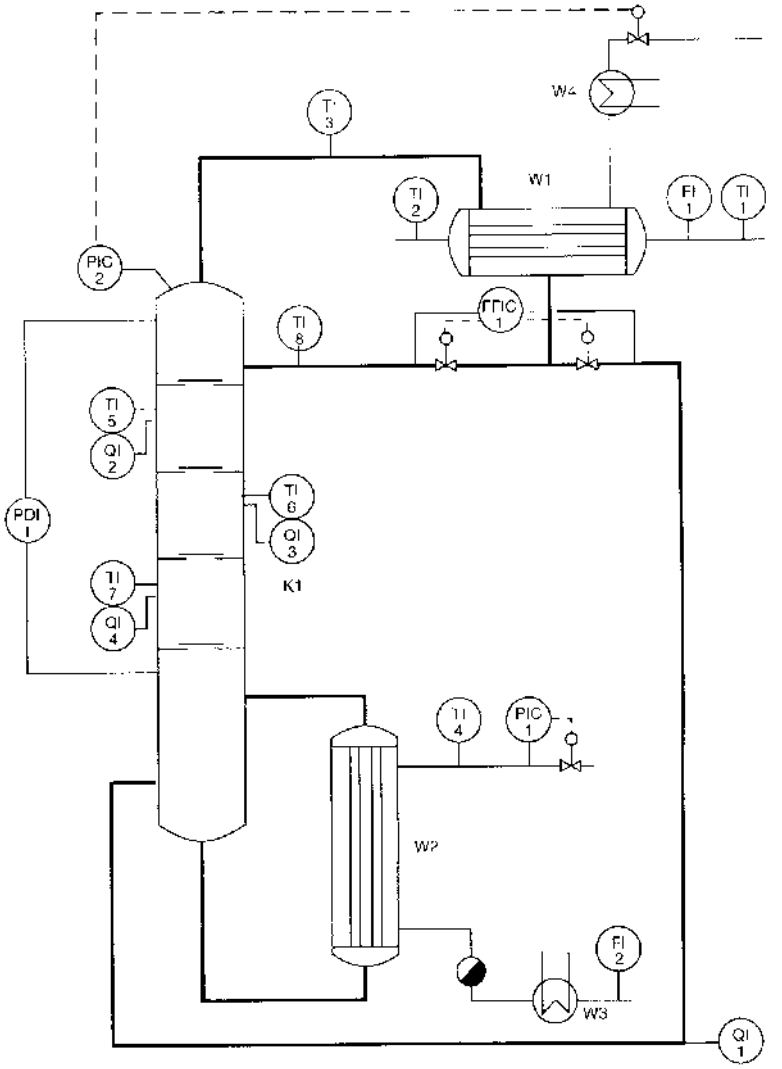


Abb. 1-62.1. Versuchsanlage zur Rektifikation, vereinfacht schematisch (research rectification unit)

K1	Reine Verstärkungskolonne mit Rückführung des Kopfproduktes, ausgeführt als Bodenkolonne
W1	Kondensator, kühlwassergekühlt
W2	Umlaufverdampfer, dampfbeheizt
W3	Kondensatkühler, kühlwassergekühlt
W4	Kühlfalle, solegekühlt
FI1	Durchfluß Kühlwasser
TI1, TI2	Ein- bzw. Austrittstemperatur des Kühlwassers
TI3	Kopfdämpfetemperatur
FFIC1	Rücklaufverhältnis-Regelung
PIC1	Regelung des Heizdampfdruckes
FI2	Durchfluß Heizdampfkondensat
TI4	Heizdampftemperatur
PIC2	Regelung des Druckes im Kolonnenkopf bei Vakuumbetrieb
PDI1	Druckverlust der aktiven Kolonnenzone
QI1	Analyse des Kopfproduktes
QI2…4	Analyse des Rücklaufs (im Bodenzu- bzw. ablauf)
TI5…7	Temperatur des Rücklaufs (im Bodenzu- bzw. -ablauf).

*) SATTLER, KASPER [1.167]

der technischen Anlage mit modellähnlichen Anlagenkomponenten, mittlere Kapazität ca. 10 bis 100 kg/h, Vergrößerungsfaktor ca. 10 bis 100)

eingesetzt. Tab. 1-23.2 gibt einige charakterisierende Hinweise zu Miniplants und Pilotanlagen. Abb. 1-62.1 zeigt als Beispiel für eine halbtechnische Versuchsanlage das vereinfachte Verfahrensfließbild einer typischen Rektifizieranlage zur Aufnahme von Grunddaten wie Flutbelastung, Belastungskennfeld/Arbeitsbereich, Trennwirkung und Druckverlust zur Dimensionierung von Rektifizierkolonnen, zur Abstimmung von meß- und regeltechnischen Einrichtungen und zur Gewinnung von Betriebserfahrungen [1.167].

Hat man die Zahl der theoretischen Trennstufen N_t grafisch beispielsweise mit Hilfe des McCabe-Thiele-Verfahrens oder rechnerisch bestimmt und sind Wertungszahl n_t bzw. *HETS* für die gewählten Füllkörper oder die eingesetzte Packung bekannt, so kann die stoff- und wärmeaustauschende Höhe Z der Füllkörperschüttung oder der Packung mit Hilfe der Gl. 1-200 bzw. 1-201 berechnet werden.

1.9.3 Berechnung von Gegenstromkolonnen

Die bisher behandelten grafischen Methoden zur Bestimmung der erforderlichen Zahl von Trennstufen einer Gegenstromkolonne sind dann einfach anwendbar und für eine orientierende Abschätzung der Kolonne von praktischer Bedeutung, wenn ein Zweistoffgemisch oder ein System Trägergemisch – Austauschkomponente in der Kolonne zerlegt werden soll. Besteht dagegen das Gemisch aus mehreren zwischen den kontaktierenden Phasen auszutauschenden Komponenten, so muß die Zahl der Trennstufen rechnerisch meist unter Zuhilfenahme des Computers bestimmt werden. Die grafischen Methoden sind dann teils nicht mehr anwendbar, teils überfordert.

Die Berechnungsmethoden für Gegenstromkolonnen zur Zerlegung von Mehrstoffgemischen gehen auf die beiden verschiedenen „Von-Boden-zu-Boden"-Methoden von LEWIS und MATHESON [1.99] bzw. THIELE und GEDDES [1.100] zurück. Beide Methoden sind iterative Methoden, die meist schlecht konvergieren und einen hohen Rechenaufwand be-

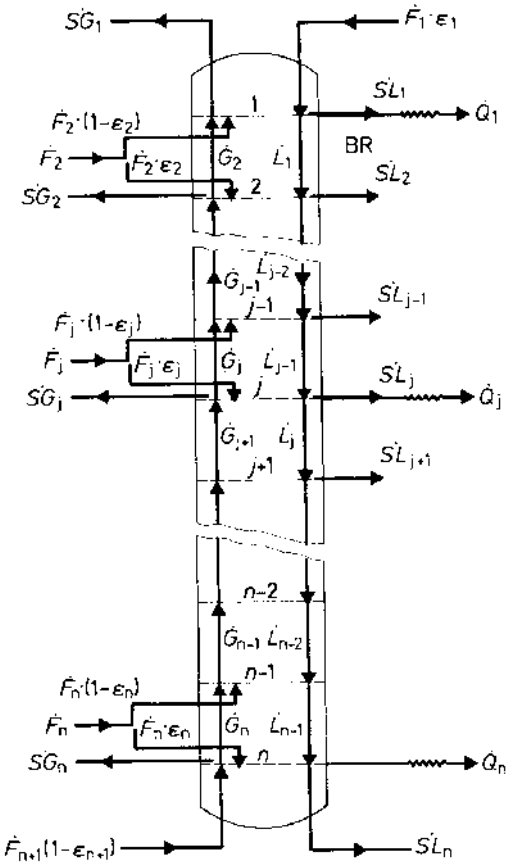


Abb. 1-63. Modell einer Gegenstromkolonne.
$\dot{L}$ Mengenstrom der Phase I (abströmende Phase),
$\dot{S}L$ Seitenstromentnahme für Phase I
$\dot{F}$ Zulaufstrom *(feed)*,
1, … j, …, n theoretische Trennstufen,
j Index (gezählt von 1 bis n), BR Bilanzraum,
$\dot{G}$ Mengenstrom der Phase II (aufströmende Phase),
$\dot{S}G$ Seitenstromentnahme für Phase II,
$\dot{Q}$ Wärmestrom.

dingen. Es wurden daher bis etwa 1960 viele Näherungsmethoden, „*Short Cut*-Methoden“, entwickelt und verbessert, die eine Kolonnenauslegung unter vereinfachenden Annahmen gestatten [1.101]. Diese *Short Cut*-Methoden sind auch heute noch von praktischem Interesse für die überschlägige Auslegung von Kolonnen und für die Ermittlung erster Iterationsvariablen für eine genaue Nachrechnung. Die *Short Cut*-Methoden versagen besonders dann, wenn starke Wärmeeffekte über die Kolonnenlänge zu beachten sind und wenn ausgeprägt nichtideales Gemischverhalten vorliegt.

Seit etwa 1960 wurden zahlreiche Methoden zur exakten Berechnung von Gegenstromkolonnen entwickelt. Es gibt jedoch bisher noch keine Methode, die bei allen Auslegungsproblemen ausreichend sicher und schnell konvergiert.

Die Methoden zur exakten Berechnung von Gegenstromkolonnen gehen von einem Kolonnenmodell aus. Dieses Kolonnenmodell liefert ein nichtlineares Gleichungssystem, dessen Lösung Gegenstand der verschiedenen Methoden ist. Das Gleichungssystem wird aus den Mengenbilanzen insgesamt und für die jeweils betrachtete Bezugskomponente, den Enthalpiebilanzen, den Phasengleichgewichtsbeziehungen und den stöchiometrischen Bedingungen für die Konzentrationssummen für die theoretischen Trennstufen der Gegenstromkolonne auf der Basis des Kolonnenmodells, aufgebaut (s. Abb. 1-63).

Zur Aufstellung des Gleichungssystems seien folgende Bezeichnungen vereinbart:

$\dot{L}_j$	Mengenstrom der die j-te Stufe verlassenden abströmenden Phase,
$\dot{G}_j$	Mengenstrom der die j-te Stufe verlassenden aufströmenden Phase,
$\dot{S}L_j$	die j-te Stufe verlassender Seitenstrom (Aggregatzustand wie abströmende Phase),
$\dot{S}G_j$	die j-te Stufe verlassender Seitenstrom (Aggregatzustand wie aufströmende Phase),
$\dot{F}_j$	Zulaufstrom,
$\dot{F}_j \cdot \varepsilon_j$	Teil des Zulaufstroms $\dot{F}_j$ (Aggregatzustand wie abströmende Phase),
$\dot{F}_j \cdot (1-\varepsilon_j)$	Teil des Zulaufstroms $\dot{F}_j$ (Aggregatzustand wie aufströmende Phase),
j	Index, charakterisiert die jeweils betrachtete Trennstufe; j wird, beginnend am Kopf der Kolonne, von 1 bis n nach unten hin durchgezählt,
$\dot{Q}_j$	Wärmestrom aus Stufe j.

Das Kolonnenmodell ist in Form der Abb. 1-63 allgemein für Rektifikation, Gegenstromabsorption und Gegenstromextraktion gültig.

Betrachtet man die *Rektifikation* (Abschn. 2.5.2), so sind

Stufe 1 ($j = 1$)	Kondensator am Kopf der Kolonne,
$\dot{Q}_1$	im Kondensator abgeführter Wärmestrom,
$\dot{S}G_1 = 0$	bei Totalkondensation,
$\dot{S}L_1$	Kopfproduktstrom,
$\dot{G}_2$	Dampfstrom zum Kondensator,
$\dot{L}_1$	Rücklaufstrom vom Kondensator,
$\dot{S}G_2 = 0$,	
$\dot{F}_1 \cdot \varepsilon_1 = 0$,	
$\dot{F}_2 = 0$	gilt für den Normalfall, gilt nicht für den Fall der reinen Abtriebskolonne,
$\dot{Q}_j$	Verlustwärmestrom der jeweils betrachteten Stufe (bei annähernd adiabatem Betrieb der Kolonne),
$\dot{S}G_j$	Seitenstrom, dampfförmig,
$\dot{S}L_j$	Seitenstrom, flüssig,
Stufe n ($j = n$)	Verdampfer,
$-\dot{Q}_n$	dem Verdampfer zugeführte Wärme,
$\dot{S}L_n$	Sumpfproduktstrom,
$\dot{F}_n = 0$	gilt für den Normalfall, gilt nicht für den Fall der reinen Verstärkungskolonne,
$\dot{F}_{n+1} = 0$,	
$\dot{G}_n$	im Verdampfer erzeugter Gemischdampf.

Betrachtet man die *Gegenstromabsorption* (Abschn. 3.5), so sind

$\dot{F}_1 \cdot \varepsilon_1$ Zulaufstrom der Waschflüssigkeit ($\varepsilon_1 = 1$),
$\dot{F}_{n+1}$ Zulaufstrom des zu behandelnden Gasgemischs ($\varepsilon_{n+1} = 0$),
$\dot{S}G_1$ Ablaufstrom des behandelten Gasgemischs,
$\dot{S}L_n$ Ablaufstrom der beladenen Waschflüssigkeit

Außer diesen genannten Stoffströmen sind die übrigen $\dot{F}_j$, $\dot{S}G_j$ und $\dot{S}L_j$ meist gleich Null, ebenso $\dot{Q}_j \cdot Q_j$ ist nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn die Absorptionskolonne mit Zwischenkühlung der Waschflüssigkeit betrieben wird.

Für den Fall der *Gegenstrom-Flüssig-Flüssig-Extraktion* (Abschn. 6.2.3.4) sind

$\dot{F}_1 \cdot \varepsilon_1$ Zulaufstrom der schweren Phase,
$\dot{S}G_1$ Ablaufstrom der leichten Phase,
$\dot{F}_{n+1}$ Zulaufstrom der leichten Phase,
$\dot{S}L_n$ Ablaufstrom der schweren Phase.

Seitenströme werden meist nicht entnommen ($\dot{S}L_j = 0$, $\dot{S}G_j = 0$) noch sind normalerweise seitliche Zulaufströme zu berücksichtigen ($\dot{F}_j = 0$). Die seitlichen Kolonnenwärmeströme $\dot{Q}_j$ sind bei normalen Betriebsbedingungen vernachlässigbar.

Für die Berechnung der Gegenstromkolonnen werden meist folgende Annahmen gemacht:

- Die Konzentrationen der Phasen in einer Stufe (auf einem Boden) sind jeweils einheitlich über den Kolonnenquerschnitt.
- Die die Stufe verlassenden Phasen stehen im Phasengleichgewicht (man kann allerdings auch direkt den Stufenaustauschgrad (Verstärkungsverhältnis) in der Rechnung berücksichtigen).
- In der Kolonne herrschen zeitlich konstante Bedingungen, es herrscht stationärer Zustand (Ausnahme: Simulation des Anfahrvorgangs der Kolonne vom Stillstand zum Betriebszustand durch dynamische Methoden, siehe z. B. [1.102]).

Bei Absorption und Extraktion trifft die Annahme des sich zwischen den die Stufe verlassenden Phasen einstellenden Gleichgewichts meist wesentlich weniger gut zu als bei der Rektifikation. Die Rektifikation liefert daher den Hauptanwendungsbereich für die Methoden zur exakten Berechnung von Gegenstromkolonnen mit Hilfe der Theorie der Trennstufen. Die folgenden Betrachtungen zum nichtlinearen Gleichungssystem auf der Basis des Kolonnenmodells abgeleitet, sollen deshalb auch besonders für den Fall der Rektifikation gelten. Sie sind jedoch sinngemäß ohne weiteres auch auf die anderen vorgenannten Gegenstromverfahren anwendbar.

Bevor das Gleichungssystem formuliert werden kann, müssen die den Zustand des Gegenstromsystems beschreibenden Größen zusammengestellt werden. Es sind dies entsprechend dem Kolonnenmodell gemäß Abb. 1-63 die folgenden Größen

$\dot{F}_j$ Zulaufmengenströme,
$T_{j,F}$ Zulauftemperaturen,
ε_j Flüssigkeitsanteile in den Zulaufströmen,
$\dot{S}L_j$ Seitenentnahmeströme, flüssig,
$\dot{S}G_j$ Seitenentnahmeströme, dampfförmig,
$\dot{Q}_j$ Wärmeströme,
$\dot{L}_j$ Rücklaufströme,
$\dot{G}_j$ Dampfströme,
T_j, p_j Temperaturen und Drücke in den Stufen (auf den Kolonnenböden),
$x_{i,j}$, $y_{i,j}$ Stoffmengenanteile der Bezugskomponente i in den Rücklaufströmen $\dot{L}_j$ und den Dampfströmen $\dot{G}_j$,
$z_{i,j,\mathrm{L}}$, $z_{i,j,\mathrm{G}}$ Stoffmengenanteile der Bezugskomponente i in den Flüssigkeits- und Dampfanteilen der Zulaufströme $\dot{F}_j$,
n Gesamtzahl der Trennstufen (Kolonnenböden).

Die Abhängigkeit dieser Größen untereinander läßt sich in den Gleichungen der folgenden Abschnitte ausdrücken.

1.9.3.1 Mengenbilanzen

Die Gesamtmengenbilanz um den oberen Teil der Kolonne lautet (s. Bilanzraum BR in Abb. 1-63)

$$\sum_{k=1}^{j} (\dot{F}_k - \dot{S}G_k - \dot{S}L_k) + \\ + \dot{F}_{j+1}(1 - \varepsilon_{j+1}) + \dot{G}_{j+1} = \dot{L}_j . \qquad (1\text{-}202)$$

j läuft dabei als Stufenzählindex von 1 bis n. Die komponentenindividuelle Mengenbilanz für jede Komponente i um jede theoretische Trennstufe j lautet (s. Abb. 1-64)

$$- \dot{F}_j \, \varepsilon_j \, z_{i,j,\mathrm{L}} - \dot{F}_{j+1} (1 - \varepsilon_{j+1}) \, z_{i,j+1,\mathrm{G}} = \\ = \dot{L}_{j-1} \, x_{i,j-1} + \dot{G}_{j+1} y_{i,j+1} - (\dot{G}_j + \dot{S}G_j) \, y_{i,j} - \\ - (\dot{L}_j + \dot{S}L_j) \, x_{i,j} . \qquad (1\text{-}203)$$

Sind insgesamt m Komponenten im Gemisch vertreten, so sind pro Trennstufe m solche individuellen Mengenbilanzen anzusetzen.

1.9.3.2 Phasengleichgewichtsbeziehungen

Der Phasengleichgewichtszusammenhang für die die theoretisch wirkende Trennstufe j verlassenden Phasen läßt sich für jede Komponente i zu

$$y_{i,j} = K^*_{i,j} \cdot x_{i,j} \qquad (1\text{-}204)$$

formulieren, mit $K^*_{i,j}$ als der von Druck, Temperatur und Konzentrationen abhängigen Gleichgewichtskonstanten. Diese Beziehung ist für m Komponenten und n Stufen anzusetzen.

1.9.3.3 Enthalpiebilanzen

Mit $\overline{h}_{j,\,\mathrm{L,F}}$ und $\overline{h}_{j,\,\mathrm{G,F}}$ als Enthalpie des flüssigen und dampfförmigen Anteils des Zulaufstroms $\dot{F}_j$ sowie $\overline{h}_{j,\,\mathrm{G}}$ und $\overline{h}_{j,\,\mathrm{L}}$ als Enthalpie von internem Dampfstrom $\dot{G}_j$ bzw. Rücklaufstrom $\dot{L}_j$ erhält man die folgende Enthalpiebilanz für die Trennstufe j (s. Abb. 1-64):

$$\dot{F}_j \cdot \varepsilon_j \cdot \overline{h}_{j,\,\mathrm{L,F}} + \dot{F}_{j+1} \cdot (1 - \varepsilon_{j+1}) \cdot \\ \cdot \overline{h}_{j+1,\,\mathrm{G,F}} + \dot{L}_{j-1} \cdot \overline{h}_{j-1,\,\mathrm{L}} + \dot{G}_{j+1} \cdot \overline{h}_{j+1,\,\mathrm{G}} - \\ - (\dot{G}_j + \dot{S}G_j) \cdot \overline{h}_{j,\,\mathrm{G}} - (\dot{L}_j + \dot{S}L_j) \cdot \dot{h}_{j,\,\mathrm{L}} - \dot{Q}_j = 0 . \qquad (1\text{-}205)$$

Die Enthalpiebilanz ist für jede Stufe anzusetzen.

1.9.3.4 Stöchiometrische Bedingungen für die Konzentrationssummen jeder Gleichgewichtsstufe

Aus der Definition der Stoffmengenanteile für Mischphasen folgt

$$\sum_{i=1}^{m} x_{i,j} = 1 \text{ oder } \sum_{i=1}^{m} y_{i,j} = 1 \\ \text{oder } \sum_{i=1}^{m} y_{i,j} - \sum_{i=1}^{m} x_{i,j} = 0 . \qquad (1\text{-}206)$$

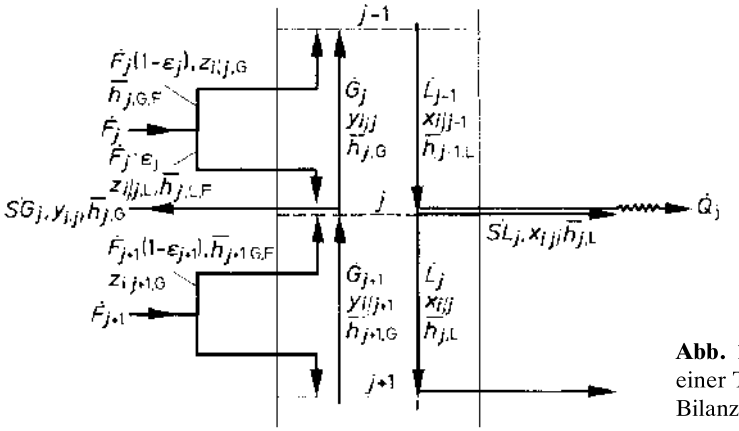


Abb. 1-64. Schematische Darstellung einer Trennstufe j zur Erläuterung der Bilanzbeziehungen.

Diese Summationsgleichungen sind für jede Stufe anzusetzen.

Mit den Mengenbilanzgleichungen, den Enthalpiebilanzgleichungen, den Phasengleichgewichtsbeziehungen und den Summationsgleichungen für die Stoffmengenanteile ist das zu lösende Gleichungssystem festgelegt. Es enthält mit $n \cdot m$ Mengenbilanzen, n Enthalpiebilanzen, $n \cdot m$ Phasengleichgewichtsbeziehungen und $2\,n$ Summationsbedingungen insgesamt $n(2\,m + 3)$ Gleichungen. Das Gleichungssystem ist nicht linear, da die Enthalpien $\overline{h}_j$ und die Gleichgewichtskonstanten $K^*_{i,j}$ nicht linear von den Zustandsvariablen, besonders Druck und Temperatur, abhängen. Bei Absorptionskolonnen stimmt die Zahl der unbekannten Zustandsvariablen mit der Zahl der Gleichungen überein. Bei Rektifizierkolonnen müssen meist noch drei zusätzliche Größen, wie Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf und Kopfproduktmengenstrom, vorgegeben werden. Bei Extraktionskolonnen ist bei normalen Betriebsbedingungen das Temperaturprofil von geringerem Interesse. Man kann daher auf die Formulierung der Enthalpiebilanzen im allgemeinen verzichten.

Die Lösung des Gleichungssystems muß iterativ erfolgen. Auf die verschiedenen Verfahren zur Durchführung dieser Iterationsrechnung soll hier nicht eingegangen werden. Es sei hierzu auf Übersichtsliteratur hingewiesen, in der Iterationsmethoden vergleichend betrachtet werden [1.102 bis 1.104].

Das Ergebnis der Iterationsrechnung sind die Mengenstromprofile, die Konzentrationsprofile und das Temperaturprofil der Gegenstromkolonne. Die Gegenstromkolonne ist dann noch in ihren Abmessungen festzulegen und in den Anlagenteilverbund der Trennanlage einzuordnen.

1.9.4 Kinetische Theorie der Gegenstromgemischzerlegung

Werden Kolonneneinbauten, wie Füllkörper und Packungen, als phasengrenzflächenvergrößernde Elemente benutzt oder werden Sprühkolonnen eingesetzt, so berühren sich die am Stoff- und Wärmeaustausch beteiligten Phasen ständig über die gesamte Kolonnenhöhe. Es ist daher oft zweckmäßig, diesen ständigen Kontakt der Gegenstromphasen auch bei der Kolonnenberechnung zu berücksichtigen. Man wendet dann anstelle der Trennstufentheorie, die einen Phasenkontakt nur innerhalb der Trennstufen zuläßt, die kinetische Theorie der Gegenstromtrennung von Gemischen an. Diese Theorie gestattet eine Berechnung der stoff- und wärmeaustauschenden Höhe der Gegenstromkolonne in einem stetigen Verfahren ohne Stufenannahmen mit Hilfe der in Abschn. 1.7.3 besprochenen Stofftransportbeziehungen. Dieses stetige Verfahren ist besonders auch dann angebracht, wenn die Stufenaustauschgrade sehr klein ausfallen, wie z. B. bei der physikalischen Absorption.

1.9.4.1 Stofftransport in beiden Richtungen zwischen den Phasen

Abb. 1-65 zeigt einen Abschnitt einer kontinuierlich betriebenen Kolonne, in der sich zwei Gegenstromphasen ständig berühren. Zwischen diesen Phasen werden Stoffe in beiden Richtungen transportiert, wie beispielsweise bei der Rektifikation. Die Mengenströme $\dot{G}$ und $\dot{L}$ der Phasen sind dann über die Kolonnenhöhe konstant, wenn die molaren Verdampfungsenthalpien der Komponenten

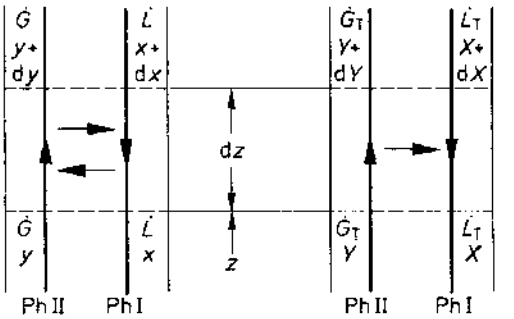


Abb. 1-65. Zur Ableitung der Gleichung für die stoff- und wärmeaustauschende Höhe Z einer Gegenstromkolonne.

übereinstimmen, keine Seitenströme auftreten, keine Wärmeverluste zu beachten sind und die Mischungsenthalpien vernachlässigt werden können. Dies ist bei der Rektifikation in einer jeweils für sich betrachteten Verstärkungs- oder Abtriebskolonne (s. Abschn. 2.5.2) ohne Seitenströme oft annähernd erfüllt. Sind Seitenströme zu berücksichtigen, so muß die Kolonne abschnittweise berechnet werden.

Für den im Höhenelement dz ausgetauschten Mengenstrom d$\dot{n}$ der betrachteten Komponente folgt aus einer Mengenbilanz

$$\mathrm{d}\dot{n} = \dot{G} \cdot \mathrm{d}y = \dot{L} \cdot \mathrm{d}x\,. \tag{1-207}$$

Gemäß Gl. 1-180 ergibt sich für d$\dot{n}$ andererseits

$$\mathrm{d}\dot{n} = k_\mathrm{g}(y - y^*)\,\mathrm{d}A \tag{1-208}$$

mit Stoffmengenanteilen y anstelle von molaren Konzentrationen c als Konzentrationsmaß und k_g als Stoffdurchgangskoeffizient, bezogen auf die aufströmende Phase. dA ist die für den Stoff- und Wärmetransport zur Verfügung stehende Fläche im Höhenelement dz. Ist a die volumenspezifische Oberfläche der in die Kolonne eingebauten Füllkörper oder Packungen, angegeben in m^2/m^3 Oberfläche zu Packungsvolumen, so gilt für dA

$$\mathrm{d}A = \eta \cdot a \cdot A_\mathrm{Q} \cdot \mathrm{d}z \tag{1-209}$$

mit A_Q als Kolonnenquerschnitt. (Die spezifische Oberfläche a ist in der Regel nicht voll als stoff- und wärmeaustauschende Austauschfläche nutzbar. Sie ist noch mit einem Faktor $\eta < 1$ zu korrigieren. η drückt das Verhältnis der tatsächlich benetzten spezifischen Oberfläche a_e zur theoretisch benetzbaren spezifischen Oberfläche a aus. η hängt von der Art der Füllkörper oder Packung, von den Stoffeigenschaften der kontaktierenden Phasen, von der Phasenverteilung über den Kolonnenquerschnitt und der Querschnittsbelastung durch die Phasen ab.)

(Die volumenspezifische Oberfläche a liegt je nach Art der am Stoff- und Wärmetransport beteiligten Phasen, je nach Stoffsystem, Phasenverhältnis und Belastung, Energieeintrag, Art der Apparateeinbauten etc. bei ca.

- 200 bis 1500 m^2/m^3, wenn Gasblasen in der Flüssigphase dispergiert sind oder Flüssigkeitstropfen von der Gasphase mitgerissen werden,
- 60 bis 300 m^2/m^3 bzw. 150 bis 400 m^2/m^3, wenn Füllkörper bzw. Packungen mit regelmäßiger Geometrie durch eine Flüssigphase benetzt und der dabei entstandene Flüssigkeitsfilm von Gas überströmt werden (bei Hochleistungstrennkolonnen im Labormaßstab mit Füllkörperschüttung beträgt a bis zu 4000 m^2/m^3),
- 500 bis 2000 m^2/m^3, wenn eine Flüssigphase als disperse Phase in einer kontinuierlichen Flüssigphase zerteilt ist.)

Aus den Gl. 1-207 bis 1-209 folgt

$$\dot{G} \cdot \mathrm{d}y = k_\mathrm{g}(y - y^*) \cdot \eta \cdot a \cdot A_\mathrm{Q} \cdot \mathrm{d}z\,. \tag{1-210}$$

Löst man nach dz auf und integriert über die stoff- und wärmeaustauschende Kolonnenhöhe Z, so erhält man für diese

$$Z = \frac{\dot{G}}{k_\mathrm{g} \cdot \eta \cdot a \cdot A_\mathrm{Q}} \int_{y_\omega}^{y_\alpha} \frac{\mathrm{d}y}{y - y^*}\,. \tag{1-211}$$

Sind $\dot{G}$ und k_g nicht konstant über Z, so müssen sie unter dem Integral bei der Integration mitberücksichtigt werden. dy ist die unter der Wirkung der Triebkraft $y - y^*$ erzielbare Konzentrationsänderung in der aufströmenden Phase im Höhenelement dz.

Das Integral der Gl. 1-211 wird nach Chilton und Colburn [1.105] mit *Zahl der Übergangseinheiten NTU (Number of Transfer Units)* bezeichnet.

$$NTU_\mathrm{og} = \int_{y_\omega}^{y_\alpha} \frac{\mathrm{d}y}{y - y^*}\,. \tag{1-212}$$

NTU_og gibt begrifflich an, wievielmal die Triebkraft $y - y^*$ in der gesamten Differenz $y_\alpha - y_\omega$ der Konzentrationen am Eintritt und Austritt der Kolonne (Stelle $z = 0$ und Stelle $z = Z$) enthalten ist. Der Index og *(overall gas)* deutet darauf hin, daß der Gesamtstoffdurchgangswiderstand berücksichtigt wird und auf die Seite der aufströmenden Phase bezogen ist.

Die *Höhe einer Übergangseinheit* HTU_{og} *(Height of one Transfer Unit)* ist gegeben zu

$$HTU_{og} = \frac{\dot{G}}{k_g \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q}. \tag{1-213}$$

Die stoff- und wärmeaustauschende Kolonnenhöhe ist dann

$$Z = HTU_{og} \cdot NTU_{og}. \tag{1-214}$$

Analoge Ausdrücke erhält man bei Bezug auf die abströmende Phase (Index ol):

$$Z = \frac{\dot{L}}{k_1 \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \int_{x_a}^{x_\omega} \frac{dx}{x^* - x} \tag{1-215}$$

$$NTU_{ol} = \int_{x_\omega}^{x_\alpha} \frac{dx}{x^* - x} \tag{1-216}$$

$$HTU_{ol} = \frac{\dot{L}}{k_1 \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \tag{1-217}$$

$$Z = HTU_{ol} \cdot NTU_{ol}. \tag{1-218}$$

1.9.4.2 Stofftransport in einer Richtung

Bei der Absorption, der Adsorption und der Extraktion wird in der Regel Stoff nur von der Abgeberphase in die Aufnehmerphase transportiert. Hieraus folgt, daß die Phasenströme $\dot{G}$ und $\dot{L}$ nicht mehr konstant sind über die Kolonnenhöhe Z, wohl aber die Trägerströme $\dot{G}_T$ und $\dot{L}_T$. Man arbeitet dann bei der Berechnung der Kolonnenhöhe Z zweckmäßigerweise mit Beladungen X, Y als Konzentrationsmaß. Bei kleinen Beladungen stimmen Beladungen X, Y und Stoffmengenanteile x, y annähernd überein. Man erhält dann analog zur im voranstehenden Abschnitt durchgeführten Ableitung

$$Z = \underbrace{\frac{\dot{G}_T}{k_g \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q}}_{HTU_{og}} \cdot \underbrace{\int_{Y_\omega}^{Y_\alpha} \frac{dY}{Y - Y^*}}_{NTU_{og}} \tag{1-219}$$

und

$$Z = \underbrace{\frac{\dot{L}_T}{k_l \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q}}_{HTU_{ol}} \cdot \underbrace{\int_{X_\alpha}^{X_\omega} \frac{dX}{X^* - X}}_{NTU_{ol}}. \tag{1-220}$$

Bei höheren Beladungen müssen die Unterschiede zwischen Stoffmengenanteilen und Beladungen berücksichtigt werden. Gemäß

$$dX = d\left(\frac{x}{1-x}\right) = \frac{dx}{(1-x)^2} \tag{1-221}$$

muß dann beispielsweise Gl. 1-220 in

$$Z = \frac{\dot{L}_T}{\eta \cdot a \cdot A_Q} \cdot \int_{x_\alpha}^{x_\omega} \frac{dx}{k_l \cdot (1-x)^2 \, (x^* - x)} \tag{1-222}$$

umgeschrieben werden, wenn auch der Stoffdurchgangskoeffizient k_l beachtenswert von der Konzentration abhängt.

Bei geraden und zueinander parallelen Bilanz- und Gleichgewichtskurven stimmen NTU_{ol} und NTU_{og} miteinander überein. NTU_{ol} und NTU_{og} sind dann auch gleich der im Arbeits- oder Beladungsdiagramm grafisch bestimmten Zahl der theoretischen Stufen.

Bei annähernd linear verlaufender Gleichgewichts- und Bilanzlinie kann die Triebkraft $y - y^*$ bzw. $x^* - x$ unter dem Integral hinreichend genau durch die logarithmischen Mittelwerte $(y - y^*)_{lm}$ und $(x^* - x)_{lm}$ der entsprechenden Werte an den Kolonnenenden ersetzt werden. Für die Gasseite ergibt sich dann beispielsweise

$$(y - y^*)_{lm} = \frac{(y - y^*)_\alpha - (y - y^*)_\omega}{\ln \dfrac{(y - y^*)_\alpha}{(y - y^*)_\omega}}. \tag{1-223}$$

Hieraus folgt

$$NTU_{og} = \int_{y_\omega}^{y_\alpha} \frac{dy}{y - y^*} \approx \frac{y_\alpha - y_\omega}{(y - y^*)_{lm}}. \tag{1-224}$$

Diese Beziehung zeigt auch, daß eine Übergangseinheit dann vorliegt, wenn die Konzentrationsänderung Δy der gemittelten Triebkraft, die diese Änderung hervorruft, gleich ist.

Die Integrale NTU_{og} und NTU_{ol} können allgemein nach dem in Abb. 1-66 erläuterten

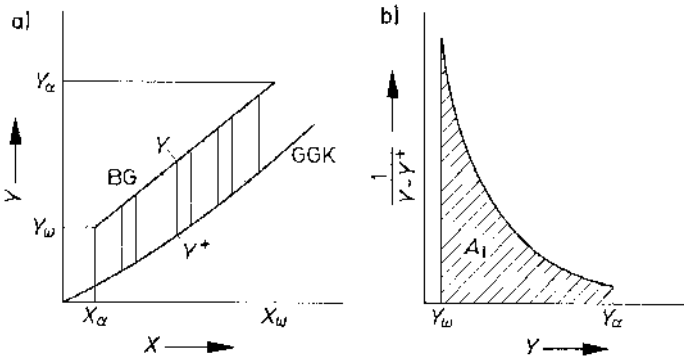


Abb. 1-66. Zur grafischen Bestimmung der Zahl der Übergangseinheiten NTU_{og}. Fläche unter der Kurve A_l $\triangleq$ NTU_{og} (Gl. 1-219).
a) Bestimmung der Triebkraft $Y - Y^*$,
b) grafische Auswertung des Integrals für NTU_{og}.

Verfahren numerisch oder einfach grafisch ausgewertet werden. Eine grafische Näherungsmethode zur Ermittlung von NTU_{og} bzw. NTU_{ol} geht auf BAKER [1.106] zurück.

Die Höhen HTU_{ol}, HTU_{og} von Übergangseinheiten sind wesentlich abhängig von den Stoffdurchgangskoeffizienten k_l, k_g, von der spezifischen Austauschfläche a und den querschnittsbezogenen Mengenströmen der Phasen. Auf Vorausberechnungsansätze für HTU wird bei der Einzelbehandlung der Trennverfahren eingegangen. Häufig ist eine direkte experimentelle Bestimmung über $k \cdot a_e$ bzw. $\beta \cdot a_e$ bei möglichst betriebsnahen Bedingungen notwendig.

(Die Höhe der Übergangseinheit HTU_{og}, HTU_{ol} kann auch aus auf die Stoffübergangskoeffizienten β_g, β_l bezogenen Teilhöhen HTU_g, HTU_l berechnet werden. Analog zur Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten k_g aus den Stoffübergangskoeffizienten β_g und β_l ergibt sich für die Höhe der Übergangseinheit HTU_{og} beispielsweise

$$HTU_{og} = HTU_g + m \cdot \frac{\dot{G}_T}{\dot{L}_T} \cdot HTU_l \qquad (1\text{-}225)$$

mit

$$HTU_g = \frac{\dot{G}_T}{\beta_g \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q}, \qquad (1\text{-}226)$$

$$HTU_l = \frac{\dot{L}_T}{\beta_l \cdot \eta \cdot a \cdot A_Q} \qquad (1\text{-}227)$$

und m als der Steigung der Gleichgewichtskurve.)

Abb. 1-67 zeigt die Vorgehensweise bei der Anwendung des *HTU, NTU*-Konzeptes am Beispiel der Festlegung der wärme- und stoffaustauschenden Höhe Z für einen Absorber bzw. Stripper mit Packungen als Einbauten.

Die Zahlen $NTU_{o,g}$ und $NTU_{o,l}$ stimmen – wie schon erwähnt – bei geraden und zueinander parallelen Bilanz- und Gleichgewichtslinien einerseits miteinander und andererseits auch mit der Zahl N_t der theoretischen Trennstufen (s. Abschnitt 1.9.2) überein. Dies ist auch manchmal annähernd dann der Fall, wenn schwierige Trennungen eine große Zahl theoretischer Trennstufen bzw. Übergangseinheiten erfordern.

Ansonsten gilt für die Umrechnung zwischen HTU und $HETS = HETP$ bzw. NTU und N_t bei linear verlaufender Gleichgewichtslinie mit der Steigung m und linear verlaufender Arbeits- oder Bilanzlinie mit der Steigung $\tan \varkappa$

$$\frac{N_t}{NTU} = \frac{HTU}{HETS} = \frac{(m/\tan\varkappa) - 1}{\ln (m/\tan\varkappa)}. \qquad (1\text{-}228)$$

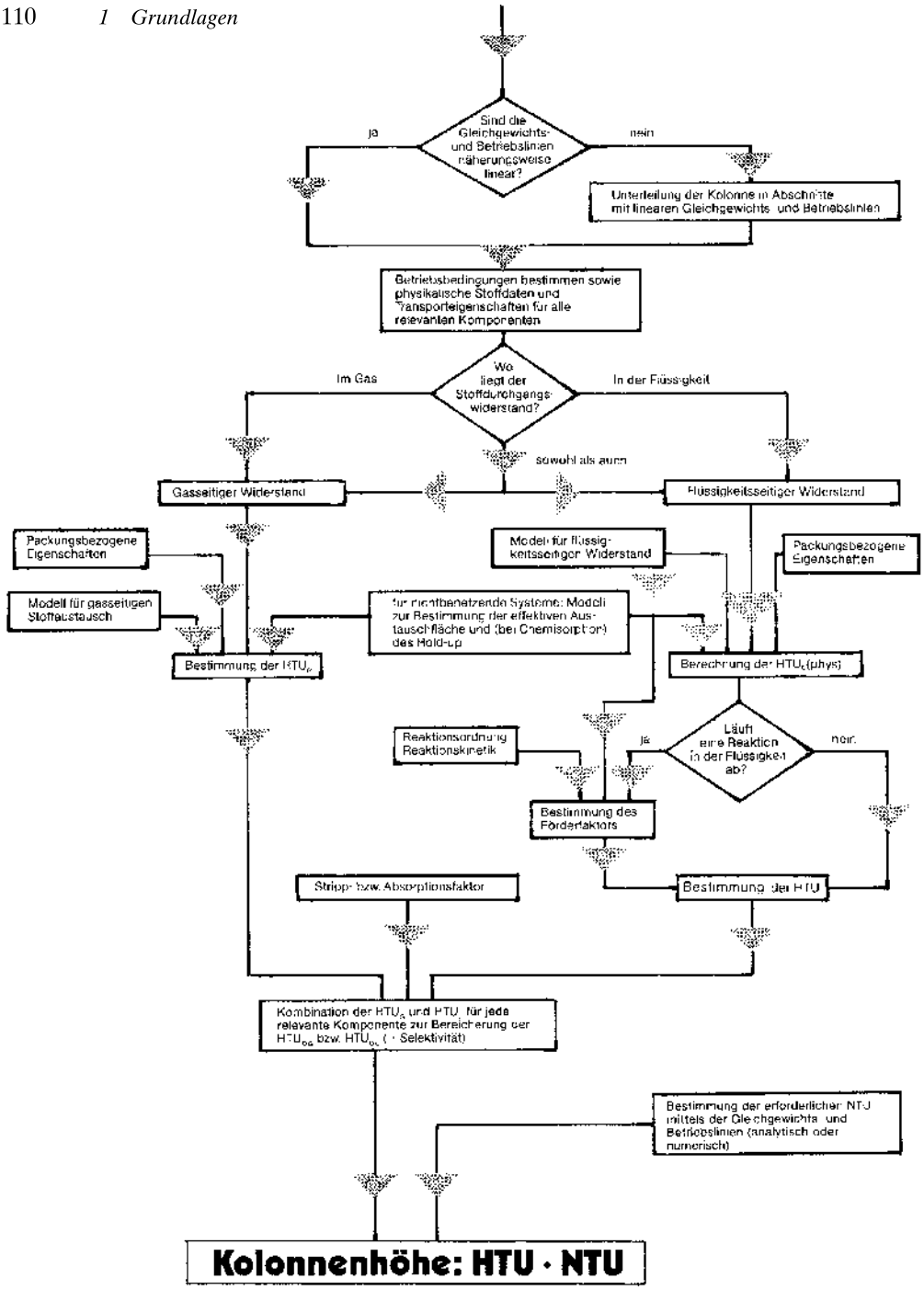


Abb. 1-67. Vorgehensweise bei der Anwendung des *HTU, NTU*-Konzeptes auf die Auslegung eines Kolonnenabsorbers bzw. -strippers mit Packungen als Einbauten *(absorber and stripper design by means of the HTU, NTU method)*[*].

[*] Darstellung nach Unterlagen der Fa. SULZER [1.148].

1.10 Stationäre Kreuzstromoperationen

Abb. 1-68 zeigt eine stationär betriebene, aus drei Stufen bestehende Kaskade mit Kreuzstromführung der am Stoff- und Wärmeaustausch beteiligten Phasen.

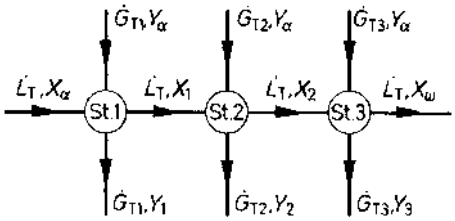


Abb. 1-68. Zur Erläuterung der Verhältnisse bei stationären Kreuzstromoperationen,
St. I, … Stufe I, …

Phase I durchströmt die drei Stufen nacheinander. Phase II wird jeder Trennstufe frisch zugeführt. Innerhalb der Stufen selbst sollen beide Phasen im Gleichstrom vorliegen, mit Stofftransport aus Phase I in Phase II. Gemäß Gl. 1-184 gilt für die erste Stufe der Kreuzstromkaskade mit den Bezeichnungen aus Abb. 1-68

$$\dot{L}_T(X_\alpha - X_1) = \dot{G}_{T,1}(Y_1 - Y_\alpha)\,. \qquad (1\text{-}229)$$

Diese Gleichung stellt in X, Y-Koordinaten für den Fall konstanter Trägermengenströme eine Gerade mit der Steigung $-\dot{L}_T/\dot{G}_{T,1}$ dar. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Stufen. Abb. 1-69 zeigt das Beladungs- oder Arbeitsdiagramm der betrachteten Kreuzstromkaskade mit Gleichgewichtskurve und Bilanzgeraden. (Die Steigungen der Bilanzgeraden sind $-\dot{L}_T/\dot{G}_{T,1}$, $-\dot{L}_T/\dot{G}_{T,2}$ und $-\dot{L}_T/\dot{G}_{T,3}$.)

Die Kreuzstromführung der kontaktierenden Phasen entsprechend Abb. 1-68 wird in der thermischen Trenntechnik selten bei der Fest-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Extraktion, bei der Trocknung und bei der Adsorption angewandt.

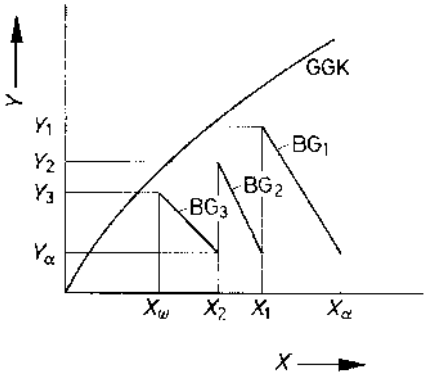


Abb. 1-69. Beladungs- oder Arbeitsdiagramm einer stationären Kreuzstromkaskade mit drei Trenneinheiten.

BG_1, BG_2, BG_3,	Bilanzgeraden der Stufen 1, 2, 3,
GGK	Gleichgewichtskurve,
Y	Beladung der Bezugskomponente in Phase II,
X	Beladung der Bezugskomponente in Phase I.

1.11 Allgemeine Vorgehensweise bei der Auslegung von Einrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen

Bei der Auslegung von Einrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen und bei ihrer Zusammenfassung zu ganzen Trennstufen in Chemieanlagen wählt man im allgemeinen die in Tab. 1-24 in Form einer Arbeitsschrittfolge dargestellte Vorgehensweise.

Die Verknüpfung einzelner Apparate bzw. Verfahrensstufen zur thermischen Trennanlage und ihre stoffliche, energetische und exergetische Bilanzierung, Analyse, Bewertung und Optimierung wird durch den Einsatz von Flowsheeting- bzw. Simulationsprogrammen für Großrechner bzw. PC erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht (s. z. B. [1.130 bis 1.140]. Eine ganze Reihe solcher Programme steht zur Verfügung (siehe z. B. Chemcad [1.151], Aspen Plus, Speedup etc. [1.152], ISIM [1.130, 1.153]) und erlaubt zum Teil ne-

Tab. 1-24. Vorgehensweise bei der Planung von Chemieanlagenstufen zur thermischen Trennung von Gemischen*).

- Auswahl des bestgeeigneten Verfahrens zur Lösung des gestellten Trennproblems (Gesichtspunkte für die Verfahrensauswahl: Wirtschaftlichkeit, Umweltfreundlichkeit, Betriebssicherheit),
- Verfahrensentwicklung [1.108],
  Anpassung des Trennverfahrens an das Trennproblem durch Festlegung der Bauform und der Einbauten des Trennapparats (Entwicklung des Trennapparats im Labor- und Pilotmaßstab, *Scale Up* auf technische Abmessungen),
- Festlegung der Betriebsform des Trennapparats,
- Festlegung der Betriebsbedingungen,
- Ermittlung der Stoffgrößen der kontaktierenden Phasen,
- Ermittlung der Phasengleichgewichtsverhältnisse,
- Verfahrenstechnische Auslegung des Trennapparats,
  erste Abschätzung der stoff- und wärmeaustauschenden Apparatelänge mit grafischen Verfahren oder *Short Cut*-Methoden,
  Iterative Nachrechnung,
  Korrektur mit meist halbtechnisch experimentell bestimmten Murphree-Stufenwirkungsgraden
  oder: Berechnung der stoff- und wärmeaustauschenden Apparatelänge mit Hilfe der kinetischen Theorie der Trennung,
  Bemessung des Apparatedurchmessers entsprechend Flutbelastungsbetrachtungen oder auf Basis von erforderlicher mittlerer Verweilzeit beziehungsweise angestrebtem Verweilzeitspektrum.
  Bemessung der Zu- und Ablaufstutzenquerschnitte und Festlegung der Stutzenstellung.
  Verteilung der Einbauten über die Apparatelänge entsprechend den bei der Apparatelängenberechnung getroffenen Festlegungen,
- verfahrenstechnische Auslegung der peripheren Teile der Trennanlage (Pumpen, Wärmeaustauscher, Behälter, Phasentrenngefäße u. ä.),
- Optimierung der Trennanlage, beispielsweise gemäß der Forderung nach minimalen Gesamtkosten der Trennung,
- Festlegung der meß- und regelungstechnischen Einrichtungen der Trennanlage,
- Entwicklung des Verfahrensfließbilds der Trennanlage [1.109, 1.110],
- Entwicklung des Rohrleitungs- und Instrumentenschemas der Trennanlage [1.109, 1.110],
- Festigkeitsrechnung und Konstruktion der Trennanlagenteile,
- Festlegung der räumlichen Zuordnung der Trennanlagenteile (Fundamentplan, Aufstellungsplan, Rohrleitungsisometrien, Modell [1.109, 1.110]).

*) Das Hintereinander der einzelnen Arbeitsschritte in der Tabelle bedeutet nicht unbedingt ein zeitliches Nacheinander. Es ist vielmehr in der Regel so, daß entsprechend einem Terminplan (Netzplan, Gantt-Plan) so viele Arbeitsschritte wie möglich zeitlich parallel ablaufen.

ben der Simulation des Verbunds der Apparate auch ihre verfahrenstechnische Auslegung. Für diese stehen weitere spezielle Dimensionierungsprogramme für den PC wie z. B. TVT [1.154], ENVICON TRAYS, HTUPAK [1.155], VFF Füllkörper-Software [1.156], SULPAK Sulzer Design and Sizing Program for Packed Columns [1.157], Koch Tower Design Tray and Packing Software [1.158], ATLAS [1.159] und WINSORP [1.173] zur Verfügung. Zur Gestaltung von Verfahrensfließbild und Rohrleitungs- und Instrumentenschema werden Konstruktionsprogramme angeboten (siehe z. B. PROCEDE [1.160], CAD-Software wie PROCHEM [1.161], INDUPIPE [1.162], PEGS [1.163], PLANT DESIGN SYSTEM [1.164] etc.).

Die Auswahl des jeweiligen Trennapparates erfolgt methodisch (Abb. 1-70) auf der Basis von Erfahrung, Hilfsmitteln wie Lösungsbaum und Lösungskatalog (siehe z. B. Abb.

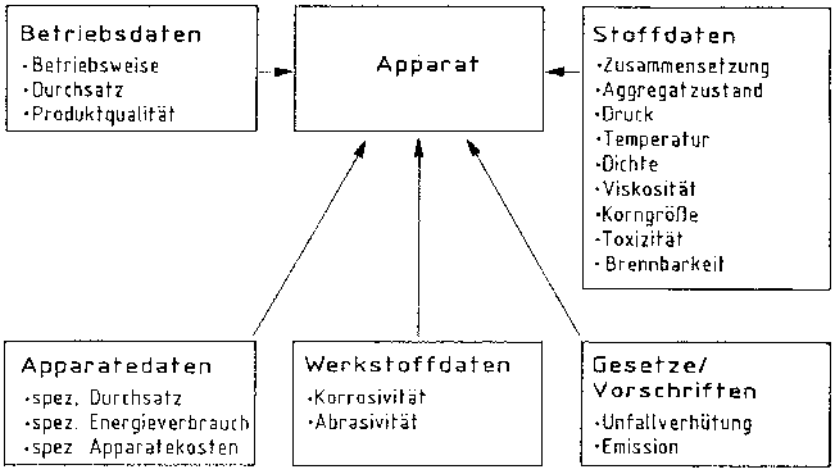


Abb. 1-70. Methodische Auswahl von Trennapparaten *(selection of separation devices)*[*].

[*] Darstellung nach THURNER [1.164].

5-30, 6-10 und Tab. 5-8) und Expertensystemen (Abb. 1-71). *Expertensysteme* sind spezielle Programme zur systematischen Erfassung von Wissen und Erfahrungen und zur Problemlösung, z. B. der Auswahl von Apparaten. Die Erfahrungen, Fakten, Regeln werden in der *Wissensbasis* gespeichert und gepflegt, d. h. ergänzt, geändert, aktualisiert. Die *Problemlösungskomponente* leitet aus den Daten der Wissensbasis für ein definiertes Problem Lösungen her, ggf. auch mit Rückfragen an den Anwender. Die *Wissenserwerbskomponente* ist der Teil des Expertensystems, der die Daten aus der Wissensbasis an den Rechner übermittelt. Die *Erklärungskomponente* liefert Erklärungen, wie Schlußfolgerungen enstanden sind. Die *Dialogkomponente* ist die Schnittstelle zwischen Anwender und Rechner. Als Datenein- und -ausgabegeräte dienen Tastaturen, Bildschirm und Drucker. Für die Apparateauswahl werden in [1.165, 1.166] Expertensysteme vorgestellt.

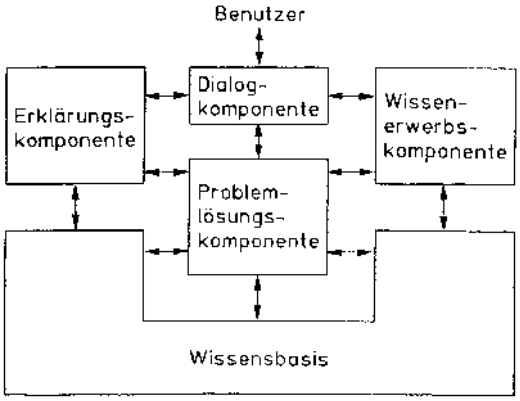


Abb. 1-71. Aufbau eines Expertensystems zur Problemlösung *(expert system, solution of problems)*[*].

[*] Darstellung nach THURNER [1.164].

In diesem Buch soll die verfahrenstechnische Auslegung von Trennstufen behandelt werden. Für die Festigkeitsrechnung der Anlagenteile sei auf die Literatur der Bereiche Technische Mechanik und Apparatebau verwiesen [1.107].

Die Ergebnisse der verfahrenstechnischen und mechanischen Auslegung werden in einer *Auslegungsvorschrift* oder einem *Datenblatt* (Technisches Blatt, Spezifikation, Data Sheet) für die jeweilige Anlagenkomponente zusammengetragen. Das Datenblatt beinhaltet darüber hinaus weitere Angaben wie verfahrenstechnische Aufgabenstellung, Betriebsdaten, Stoffwerte der strömenden Medien, weitere Abwicklungsergebnisse und Nachkalkula-

Tab. 1-25 Allgemeine Gliederung eines Datenblattes (Spezifikation, Technisches Blatt, Auslegungs- und Beschaffungsvorschrift) für eine Anlagenkomponente.**)

- **Allgemeine Angaben: Datenblattkopf**
  - Anlage, Auftragsnummer, Kunde
  - Bezeichnung der Anlagenkomponente (Technische Aufgabe, Verwendungszweck, Typ, Positionsnummer gemäß Fließbildern und Plänen sowie Modell)
  - Anzahl der Einheiten
  - Aufstellung bzw. Verschaltung
  - Art des Antriebs
  - Bearbeiter, Datum und Revisionskennung
- **Bedingungen** (Druck, Temperatur) Arbeitsbedingungen, Prüfbedingungen, Auslegungsbedingungen
- **Verfahrenstechnische Aufgabenstellung, verfahrenstechnische Auslegungsbedingungen und Ergebnisse der verfahrenstechnischen Auslegung**
  - Ein- und Ausgangsdaten der umzuwandelnden Stoffe mit für die Auslegung erforderlichen Stoffdaten
  - Hauptabmessungen (Volumen, Querschnitt, Länge bzw. Höhe, Einbautengeometrie usw.)
- **Daten zur konstruktiven Ausführung**
  - Anfrageskizze (Schnittskizze mit vorläufigen Abmessungen, Stutzenlage, Stutzentabelle mit Codierung, Unterstützungen)
  - Werkstoffe
  - Gestaltungsvorschriften
  - Auslegungsvorschriften und Ergebnisse der mechanischen Auslegung
- **Hinweise auf einschlägige Sicherheitsvorschriften**
- **Fertigungs- und Nachbehandlungsvorschriften, Oberflächenbehandlung**
  - Schweißvorschriften, Vorschriften zur Wärmenachbehandlung usw.
  - Korrosionsschutz, Art des Anstrichs, der Beschichtung, der Auskleidung usw.
- **Mitzuliefernde Zubehörteile, Liefer- und Leistungsumfang**
  Antriebe, Getriebe, MSR- bzw. PLT-Ausstattung, Sicherheitseinrichtungen usw.
- **Besondere Wünsche und Auflagen**
- **Abnahmemodalitäten**
- **Daten zur Beschaffung**
  - Anfragenummer, Hersteller
  - Termine (Konstruktion, Abnahme, Versand, Anlieferung)
  - Versandvorbereitung, Versandweise, Transportablauf, Transportversicherung
  - Preis, Zahlungsbedingungen
- **Bau- und Montagebedingungen**
- **Inbetriebnahme- und Garantiebedingungen**
- **Grunddaten für die Dokumentation***)
  - Schlüsselbegriffe zur Kennzeichnung (coordinate indexing)
  - Konstruktionszeichnungs-Nummer und Speicher- bzw. Registraturhinweis
  - Beschaffungspreis mit Preisindex-Nachtrag
  - Erfahrungen mit dem Hersteller
  - Betriebserfahrungen (Betriebsparameter, Zuverlässigkeitskenngrößen wie Lebensdauer, Reparaturverhalten, Verfügbarkeit, Daten zur Ersatzteilhaltung usw.)

*) sehr nützlich für die Abwicklung von Folgeaufträgen, bei denen die Anlagenkomponente wieder eine Rolle spielt

**) SATTLER, KASPER [1.167]

Tab. 1-26 Datenblatt für eine Bodenkolonne. (Beispieldaten für eine Fraktionierkolonne mit Siebböden)*).

IBE GmbH D-64673 Zwingenberg, Im Lucken 14 Tel. 06251-788 136 Fax 06251-788 134 e-mail IBE-Bulander-Esper@t-online.de **Datenblatt für Böden und Packungssyteme**				**PROJEKT-SPEZIFIKATION** Projekt-Nr. Projekt: Seite 1 von 1			
Revision	Datum	durch	geprüft	Revision	Datum	durch	geprüft
01	08.01.1999	TE	WMB				
Kolonne: Product Fractionator				Nr. K-2001			
Betriebsdaten			Einheit				
Boden-Nr.				1-10	11-13	14-16	17-24
Betriebsfall			%	100	100	100	100
Kolonnen-Innen-Durchmesser			mm	3.400	3.400	3.400	3.400
Betriebsdruck			bar (a)	1,5	1,5	1,5	1,5
Betriebstemperatur			°C	220	228	235	248
Systemfaktor				0,85	0,85	0,85	0,85
Dampf							
Menge			kg/h	140.000	138.00	136.000	134.000
Dichte			kg/m³	4,2	4,3	4,5	4,8
Flüssigkeit							
Menge			kg/h	125.000	146.000	55.000	70.000
Dichte			kg/m³	650	675	665	660
Viskosität			mPas	0,26	0,27	0,28	0,27
Oberflächenspannung			mN/m	12,8	12,9	11,9	10,8
Bodentyp				Sieb	Sieb	Sieb	Sieb
Bodenabstand			mm	600	750	450	600
Anzahl Fluten				2	2	1	1
Schachtbreite							
Außen			mm	268	292	305	268
Mitte			mm	203	229		
Außermitte			mm				
Wehrhöhe			mm	50	50	50	50
Auslaufhöhe			mm	40	40	40	40
Ventilböden							
Anzahl Ventile							
Ventiltyp							
Siebböden							
Anzahl Löcher				5400	5400	4600	4600
Lochdurchmesser			mm	12	12	12	12
Lochfläche / aktive Fläche			%	9,5	9,5	7,7	7,7
Max. Flutbelastung			%	85	85	85	85
Arbeitsbereich			%	50-110	50-110	50-110	50-110
Max. Druckverlust pro Boden			mbar	6,0	6,0	6,0	6,0
Bodenblechstärke			mm	3,5	3,5	3,5	3,5
Werkstoff Bodenblech				CS	CS	CS	CS
Werkstoff Ventile				1.4571	1.4571	1.4571	1.4571
Werkstoff Befestigungselemente				A4	A4	A4	A4

*) IBE Ingenieurbüro Bulander & Esper, Zwingenberg

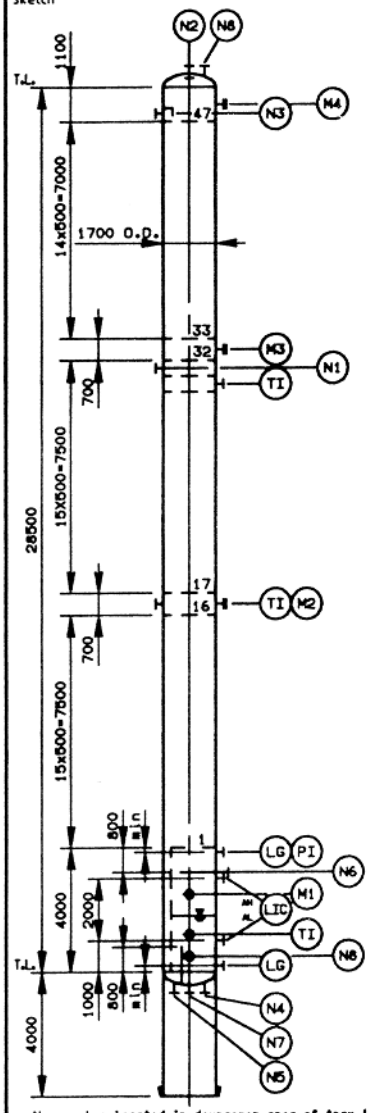
Abb. 1-72 Datenblatt mit Prozeßdaten und Schnittskizze für eine Siebbodenkolonne*).

LURGI
Lurgi GmbH

Column

Process Data Sheet

Sketch



01	Item No	No. req.	K 501	1 Piece
02	Designation		Deethanizer	
03	Position		☐ horizontal ☒ vertical	
04				
05				
06	Medium		Light hydrocarbons	
07	Corrosive components		—	
08	Density		kg/m³	
09	Operating temperature		°C	T:52,7/B:75,9
10	Operating pressure		bar	T:30,8/B:31,0
11	Design temperature		°C	100
12	Design pressure		bar	35
13	Cycle loading			☐ yes[2] ☒ no
14	H_2 partial press. (abs.)	H_2S service [3]	bar -	
15	Material / -group	Corrosion allowance	- mm	CS. 1
16	Heat treatment, for process reasons			☐ yes[4] ☒ no
17	Lining / cladding [1]		kind	—
18	~~inside~~, outside insulation [1]		kind	yes
19				
20				
21	Internals due to process reason:			
22	Characteristic data:			Material:
23	Type of trays			Sieve trays
24				
25				
26				
27	Tray spacing		mm	500
28	Attachments mounted to vessel directly:			
29	☐ no ☐ yes ☐ Evaporator ☐ Siphon ☐ Stack			
30	☐ Submerged pump ☐ Agitator			
31	☐			
32	Table of nozzles			

33	Item	No. req.	Nom. Size	Designation
34	N1	1	3"	Feed
35	N2	1	4"	Overhead
36	N3	1	4"	Reflux
37	N4	1	3"	Bottoms
38	N5	1	10"	To Reboiler
39	N6	1	14"	From Reboiler
40	N7	1	2"	Drain
41	N8	2	2"	Steam out + Vent
42	M	4	24"	Manhole
43	LIC	2	1½"	Level
44	LG	4	¾"	Level
45	PI	1	¾"	Pressure
46	TI	3	1½"	Temperature
47				
48				
49				
50				

51 Remarks:
Pressure values are in gauge, if not stated otherwise
1) Delete if not applicable
2) Expected load cycles incl. start-up: .....
3) Classification in to service groups acc. to Lurgi NB 0099
4) Kind of heat treatment:

Completed:	Process:	Job or Project No	Job:	Revised Line Modified:		
Checked:	Document-Type:	No.:	Sheet:	Rev.:	Date:	Checked:

*) MOSBERGER [1.168]

tionsdaten etc. und wird ergänzt durch eine *Schnittskizze* („Anfrageskizze") der Anlagenkomponente (Tab. 1-25). Abb. 1-72 zeigt als Beispiel das vereinfachte Datenblatt einer Siebbodenkolonne; Tab. 1-26 gibt einige Beispieldaten für eine Fraktionierkolonne mit Siebböden.

Literatur

[1.1] SCHULZE, J., und HASSAN, A.: *Methoden der Material- und Energiebilanzierungen bei der Projektierung von Chemieanlagen.* Verlag Chemie, Weinheim 1981.

[1.2] BENEDEK, P., und LAŚZLÓ, A.: *Grundlagen des Chemieingenieurwesens.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.

[1.3] HASSAN, A., Dissertation, TU Berlin 1979.

[1.4] KÖGL, B., und MOSER, F.: *Grundlagen der Verfahrenstechnik.* Springer Verlag, Wien 1981.

[1.5] MÜLLER, W.H., und MUSCHIK, W.: *J. Non Equil. Thermodyn.* **8** (1983) 1, 29-66.

[1.6] GRASSMANN, P.: *Verfahrenstechnik* **13** (1979) 1, 28–31.

[1.7] ARNOLD, und BARTMANN: *Chem. Ing. Tech.* **53** (1981) 7, 497–507.

[1.8] FRATZSCHER, W.: *Energetische Analyse von Stoffübertragungsprozessen.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980.

[1.9] SCHÄFER, W.: *Verfahrenstechnik* **4** (1970) 8, 352–358.

[1.10] WOZNY, G., FETT, F., und CREMER, H.: *Verfahrenstechnik* **17** (1983) 6, 375–381 und 7, 433–439.

[1.11] WESTERBERG, A.W., HUTCHINSON, H.P., MOTARD, R.L., und WINTER, P.: *Process Flowsheeting.* Cambridge University Press 1979.

[1.12] TIMAR, L., und PILHOFER, T.: *Verfahrenstechnik* **7** (1973) 2, 53–57.

[1.13] KAUFMANN, F., HOFFMANN, U., und HOFMANN, H.: *Chem. Ing. Tech.* **45** (1973) 7, 450–455.

[1.14] FUTTERER, E., und PATTAS, E.: *Chem. Ztg.* **98** (1974) 9, 438–445.

[1.15] PIERUCCI, S.G., BIARDI, G., RANZI, E., und DENTE, M.: *Chim. Ind. Milan* **62** (1980) 3, 193–199.

[1.16] KETCHUM, R.G.: *Chem. Ing. Tech.* **44** (1972) 7, 457–462.

[1.17] LINNHOFF, B., und TURNER, J.: *Chem. Ind. Duesseldorf* **104** (1981) 9, 544–550.

[1.18] SCHILLING, R.: *VGB Kraftwerkstech.* **60** (1980) 9, 695–705.

[1.19] SATTLER, K.: *Thermische Trennverfahren. Aufgaben und Lösungen, Auslegungsbeispiele.* Vogel-Verlag, Würzburg 1979.

[1.20] Physikalisch-chemische Grundlagenwerke.

[1.21] BENDER, E., BLOCK, U.: *Verfahrenstechnik* **9** (1975) 3, 106–111.

[1.22] HLATVA, K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37** (1972), 4005–4007.

[1.23] FRANCIS, A.W.: *Liquid-Liquid-Equilibriums.* Interscience Publishers J. Wiley & Sons, New York 1967.

[1.24] SEIDELL, A., und LINKE, W.F.: *Solubility of Inorganic and Organic Compounds,* 2 Bde. Van Nostrand, Princeton 1958 und 1965.

[1.25] D'ANS, J., und LAX, E. (Hrsg.): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker,* Bd. **1**. Springer-Verlag, Berlin 1967.

[1.26] STEPHEN, J., und STEPHEN, T. (eds.): *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds,* 2 Bde. Pergamon Press, Oxford 1964.

[1.27] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. **II**, Teil 2b, 2c. Springer Verlag, Berlin ab 1950.

[1.28] FRANCIS, A.W.: *Handbook for Components in Solvent Extraction.* Gordon and Breach Science Publishers, New York 1972.

[1.29] HIMMELBLAU, D.M., BRADY, B.L., und MCKETTA, J.J.: *Survey of Solubility Diagrams for Ternary and Quaternary Liquid Systems.* Bureau of Engineering Research, University of Texas 1959, Special Publication Nr. 30.

[1.30] SORENSEN, J.M. und ARLT, W.: „Liquid-Liquid-Equilibrium Data Collection." *In: DECHEMA Chemistry Data Series,* 3 Bde. Frankfurt ab 1979.

[1.31] GRASSMANN, P.: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik.* Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt/Main, Aarau 1983.

[1.32] BEST, R., SPINGLER, E.: *Chem. Ing. Tech.* **44** (1972) 21, 1222–1226.

[1.33] FREUNDLICH, H.: *Colloid and Capillary Chemistry.* London 1926.

[1.34] LANGMUIR, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 221.

[1.35] BRUNAUER, S., EMMET, H.H., und TELLER, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.

[1.36] BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.G., und TELLER, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1726.

[1.37] DUBININ, M.M.: *Chem. Rev.* **60** (1960) 235–241.

[1.38] JÜNTGEN, H.: *Staub Reinhalt. Luft* **36** (1976) 7, 281–287.

[1.39] MERSMANN, A.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1980.

[1.40] MERSMANN, A., MÜNSTERMANN, U., und SCHADL, J.: *Chem. Ing. Tech.* **55** (1983) 6, 446–458.

[1.41] HOPPE, H. und WORCH, E.: *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Carl Schorlemer Leuna Merseburg* **23** (1981) 3/4, 418–428.

[1.42] MYERS, A.L., und PRAUSNITZ, J.M.: *AIChE J.* **11** (1965) 1, 121–127.

[1.43] COSTA, E., SOTELO, J., CALLEJA, G., und MARRON, C.: *AIChE J.* **27** (1981) 1, 5–12.

[1.44] KAST, W., und DREHER, H.: *Chem. Ing. Tech.* **51** (1979) 12, 1245.

[1.45] HOPPE, H., und WORCH, E.: *Chem. Tech. Leipzig* **31** (1979) 9, 464–467.

[1.46] SEIDELL, A., und LINKE, W.F.: *Solubility of Inorganic and Organic Compounds*, 2 Bde. Van Nostrand, Princeton 1958 und 1965.

[1.47] D'ANS, J., und LAX, E. (Hrsg.): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. **1**. Springer, Berlin 1967.

[1.48] STEPHEN, H., und STEPHEN, T. (eds): *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds,* 2 Bde. Pergamon Press, Oxford 1964.

[1.49] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. **II**, 2b, 2c. Springer Berlin, ab 1950.

[1.50] *International Critical Tables.* McGraw-Hill Book Comp., ab 1933.

[1.51] PRAUSNITZ, J.M., und SHAIR, F.H.: *AIChE J.* **7** (1961), 862.

[1.52] FRIEND, L., und ADLER, S.B.: *Chem. Eng. Prog.* **53** (1957) 452.

[1.53] BATTINO, R., und CLEVER, H.L., *Chem. Rev.* **66** (1966) 395.

[1.54] SEIDEL, A.: *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*. Van Nostrand, New York 1958.

[1.55] WILHELM, E., und BATTINO, R.: *Chem. Rev.* **73** (1973) 1.

[1.56] WILHELM, E., BATTINO, R., und WILCOCK, R.J.: *Chem. Rev.* **77** (1977) 219.

[1.57] NAKAHARA, T., und HIRATA, M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* **2** (1969) 2, 137–142.

[1.58] HALA, E., PICK, J., FRIED, V., und VILIM, O.: *Gleichgewicht Flüssigkeit – Dampf:* Akademie-Verlag, Berlin 1960.

[1.59] HALA, E., PICK, J., FRIED, V., und VILIM, O.: *Vapour-Liquid-Equilibrium.* Pergamon Press, Oxford 1967.

[1.60] COTTRELL, F.G.: *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1919) 721–729.

[1.61] STAGE, H., und FISCHER, W.G.: *Verfahrenstechnik* **7** (1973) 6.

[1.62] NULL, H.R.: *Phase Equilibrium in Process Design.* Wiley-Interscience J. Wiley and Sons, New York 1970.

[1.63] KING, M.B.: *Phase Equilibrium in Mixtures.* Pergamon Press, Oxford 1969.

[1.64] PRAUSNITZ, J.M.: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase-Equilibria.* Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J. 1969.

[1.65] PRAUSNITZ, J.M., und ECKERT, C.A.: *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid-Equilibria*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs N.J. 1967.

[1.66] PRAUSNITZ, J.M., und CHUEH, P.L.: *Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid-Equilibria.* Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J. 1968.

[1.67] CHU, J.C.: *Distillation Equilibrium Data.* Reinhold Publishing Corp., New York 1950.

[1.68] CHU, J.C.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data.* J. W. Edwards Publishers Inc., Ann Arbor Mich. 1956.

[1.69] KOGAN, V.B., und FRIEDMANN, V.M.: *Handbuch der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.

[1.70] PRAUSNITZ, J.M., und GMEHLING, J.: *Thermische Verfahrenstechnik · Phasengleichgewichte.* Krausskopf-Verlag, Mainz 1980.

[1.71] STEPHAN, K.: *Chem. Ing. Tech.* **52** (1980) 3, 209–218.

[1.72] GMEHLING, J., und ONKEN, U.: „Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection" In: *DECHEMA-Chemistry Data Series,* ab 1977.

[1.73] KOGAN, V.B., FRIEDMAN, V.M., und KAFAROV, V.V.: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.* Verlag Nauka, Moskau 1966.

[1.74] HALA, F., WICHTERLE, I., POLAK, J., und BOUBLIK, T.: *Vapor-Liquid Equilibrium*

Data at Normal Pressures. Pergamon Press, Oxford 1968.

[1.75] KUX, C.: *„Dampfdrücke von Mischsystemen.“* In: LANDOLT-BÖRNSTEIN, (Hrsg.): 6. Aufl. Bd. **II**. Teil 2a, S. 336–767. Springer-Verlag, Berlin 1960.

[1.76] STAGE, H., und FALDIX, P.: *Fortschritte der Verfahrenstechnik*. Verlag Chemie, Weinheim, ab 1954.

[1.77] DELLRICH, I.R., PLÖCKER, U.J., und KNAPP, H.: *Vapor-Liquid Equilibria. A Bibliography of Published Data of Multicomponent Systems Containing Components with Normal Boiling Points Lower than 350 K*. Bibliographie der Veröffentlichungen seit 1900 bis 1972. Nachweise von 350 Binär-, 90 Ternär- und 30 Mehrkomponentensystemen. Institut für Thermodynamik, TU Berlin 1973.

[1.78] Dechema-Stoffdaten-Dienst.

[1.79] TIMMERMANS, J.: *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. Interscience Publishers, New York/London 1960.

[1.80] CHEMICAL ENGINEERING SOCIETY (JAPAN) (Hrsg.): *Physikalische Konstanten*. Maruzen-Verlag, Japan, ab 1963.

[1.81] STAGE, H.: *Bibliographie von ca. 2000 Binärsystemen*. Destillationstechnik Dr. H. Stage, Köln-Niehl.

[1.82] HORSLEY, I.H.: „Azeotropic Data.“ In: *Advances in Chemistry,* Series Bd. **6** und **35**. American Chemical Society, Washington 1952 und 1962.

[1.83] OGORODNIKOV, S.K., LESTEVA, T.M., KOGAN, V.B.: *Azeotrope Gemische*. Verlag Chemie, Leningrad 1971.

[1.84] BUSCH, A.: „Binäre Systeme – azeotrope Gemische.“ In: Landolt-Börnstein (Hrsg.): 6. Aufl. Bd. **2**, Teil 2a, S. 663/711. Springer Verlag, Berlin 1960.

[1.85] WICHTERLE, I., LINEK, J., und HALA, E.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography.* Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1973.

[1.86] RÖCK, H.: *Destillation im Laboratorium. Extraktive und azeotrope Destillation*. Steinkopff, Darmstadt 1960.

[1.87] HAASE, R.: *Thermodynamik der Mischphasen*. Springer, Berlin 1956.

[1.88] ROWLINSON, J.S.: *Nature* **213** (1967) 440.

[1.89] BARROW, G.M.: *Physikalische Chemie,* Teil **III**: *Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik*. Bohrmann, Vieweg, Wien 1971.

[1.90] ECKERT, E.R.G., und DRAKER, R.M.: *Analysis of Heat and Mass Transfer.* McGraw-Hill Book Comp. New York 1972.

[1.91] FULLER, E.N., SCHETTLER, P.D., und GIDDINGS, J.C.: *Ind. Eng. Chem.* **58** (1966) 5, 19–28.

[1.92] JOST, W.: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic Press, New York 1960.

[1.93] HIGHBIE, R.: *Trans. Inst. Chem. Eng.* **31** (1935) 365.

[1.94] DANKWERTS, P.V.: *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 1460.

[1.95] BRAUER, H.: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*. Sauerländer, Aarau 1971.

[1.96] MERSMANN, A.: *Stoffübertragung*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1986.

[1.97] SCHLÜNDER, E.-U.: *Einführung in die Stoffübertragung*. Thieme-Verlag, Stuttgart 1984.

[1.98] MCCABE, W.L., und THIELE, E.W.: *Ind. Eng. Chem.* **17** (1925) 605.

[1.99] LEWIS, W.K., und MATHESON, G.L.: *Ind. Eng. Chem.* **24** (1932) 494.

[1.100] THIELE, E.W., und GEDDES, R.L.: *Ind. Eng. Chem.* **25** (1933) 289.

[1.101] FENSKE, M.R.: *Ind. Eng. Chem.* **24** (1932) 482.
UNDERWOOD, A.J.V.: *Chem. Eng. Prog.* **44** (1948) 8, 603–614.
GILLILAND, E.R.: *Ind. Eng. Chem.* **32** (1940) 1220.

[1.102] KETCHUM, R.G.: *Chem. Ing. Tech.* **43** (1971) 5, 264–269.
EDULJEE, H.E.: *Hydrocarbon Process.* **54** (1975) 9, 120–122.
ERBAR, R.C., JOYNER, R.S., und MADDOX, R.N.: *Petro/Chem. Eng.* **33** (1961) 3, C 19–C 22.
WINN, F.W.: *Pet. Refiner* **40** (1961) 4, 153–155.

[1.103] GELBE, H., und NOMINE, H.: Verfahrenstechnik **5** (1971) 10, 429–435.

[1.104] NEUMANN, K.K.: *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst. Chem.* **26** (1973) 4, 198–202.

[1.105] CHILTON, R.H., und COLBURN, A.P: *Ind. Eng. Chem.* **27** (1935) 255.

[1.106] BAKER, T.C.: *Ind. Eng. Chem.* **27** (1935) 977.

[1.107] KLAPP, E.: *Apparate und Anlagentechnik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1980.
SCHWAIGERER, S.: *Festigkeitsberechnung im Dampfkessel-, Behälter- und Rohrleitungsbau.* Springer-Verlag, Berlin 1979.
TITZE, H.: *Elemente des Apparatebaus.* Springer, Berlin 1967.
AD-Merkblätter der Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter, VdTÜV, Essen.
RABALD, E., und BRETSCHNEIDER, H.: *DECHEMA-Werkstofftabelle.* Verlag Chemie, Weinheim, ab 1954.
PIATTI, L.: *Werkstoffe der chemischen Technik.* Sauerländer, Aarau.
WAGNER, W: *Apparate- und Rohrleitungsbau.* Vogel-Buchverlag, Würzburg 1984.

[1.108] JORDAN, D.G.: *Chemical Process Development,* 2 Bde. Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York 1968.

[1.109] MACH, E.: *Planung und Einrichtung chemischer Fabriken.* Sauerländer, Aarau 1972.
BERNECKER, G.: *Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen.* VDI-Verlag, Düsseldorf 1984.
ULLRICH, H.: *Anlagenbau.* Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.

[1.110] LUDWIG, E.E.: *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, 3 Bde. Gulf Publishing Comp., Houston 1965.

[1.111] WEHDE, K.-H., und STICHLMAIR, J.: *Chem. Ing. Tech.* **57** (1985) 4, 348–349.

[1.112] HÖRMEYER, H.: *Chem. Ing. Tech.* **55** (1983) 1, 54–55.

[1.113] WETZLER, H.: *Kennzahlen der Verfahrenstechnik.* Hüthig-Verlag, Heidelberg 1985.

[1.114] LINNHOFF, B., und SAHDEV, V.: *„Pinch Technology.“* In: Ullmann's Ecyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. **B3**. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

[1.115] BARTH, H.-J.: *Metallsalzextraktion. Stoffaustausch und Reaktionstechnik*. Habilitationsschrift TU Graz, 1988.

[1.116] MISEK, T.: *Recommended Systems for Liquid Extraction Studies*. The Institution of Chemical Engineers, 1978.

[1.117] BERGER, R., HAMPE, M.J., und SCHRÖTER, J.: *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 11, 1044–1046.

[1.118] GNIELINSKI, V., MERSMANN, A., und THURNER, F.: *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig 1993.

[1.119] GMEHLING, J., und ONKEN, U.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series.* DECHEMA, Frankfurt/Main 1977 u. ff.

[1.120] HIRATA, M., OHE, S., und NAGAMA, K.: *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*. Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1975.

[1.121] OHE, S.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data. Physical Sciences Data*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1989.

[1.122] STICHLMAIR, J.: *„Distillation and Rectification.“* In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. **B3**. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

[1.123] ONKEN, U., und ARLT, W.: *Recommended Test Mixtures for Distillation Columns*. The Institution of Chemical Engineers. European Federation of Chemical Engineering, Rugby 1990.

[1.124] STEPHAN, K., und HILDWEIN, H.: *Chem.-Ing.-Tech.* **59** (1987) 8, 652–653.

[1.125] SCHMIDT, A., und ULRICH, M.: *Chem.-Ing.-Tech.* **62** (1990) 1, 43–46.

[1.126] SCHILLER, M., und GMEHLING, J.: *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 5, 458–460.

[1.127] VOGELPOHL, A.: *Chem.-Ing.-Tech.* **65** (1993) 5, 515–522.

[1.128] KRILL, H.: *VDI-Berichte* Nr. 1034 (1993), 339–371.

[1.129] WEISSENHORN, F.J.: *Chemie-Technik* **16** (1987) 4, 98–102.

[1.130] INGHAM, J., DUNN, I.J., HEINZLE, E., und PRENOSIL, J.E.: *Chemical Engineering Dynamics. Modelling with PC Simulation.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.

[1.131] SCHULER, H. (Hrsg.): *Prozeßsimulation*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.

[1.132] LEESLY, M.E.: *Computer-Aided Process Plant Design.* Gulf Publishing Comp., Houston 1982.

[1.133] FUTTERER, E., und MUNSCH, M.: *Chem.-Ing.-Tech.* **62** (1990) 1, 9–16.

[1.134] EICKHOFF, J., und FUTTERER, E.: *Chem.-Ing.-Tech.* **63** (1991) 9, 948–949.

[1.135] DIETERICH, E., SORESCU, G., und EIGENBERGER, G.: *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 2, 136–147.

[1.136] MARQUARDT, W.: *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 1, 25–40.

[1.137] EICKHOFF, J., und FUTTERER, E.: *Chem.-Ing.-Tech.* **66** (1994) 8, 1034–1042.

[1.138] WOZNY, G., GUTERMUTH, W., und KOTHE, W.: *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 8, 693–699.

[1.139] FUTTERER, E., GRUHN, G., MUNSCH, M., und MOHR, T.: *Chem.-Ing.-Tech.* **63** (1991) 3, 204–212.

[1.140] WOZNY, G., und JEROMIN, L.: *Chem.-Ing.-Tech.* **63** (1991) 4, 313–326.

[1.141] GMEHLING, J., MENKE, J., KRAFCZYK, J., und FISCHER, K.: *Azeotropic Data*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.

[1.142] WUNDER, R., und MECKL, S.: *Chem.-Ing.-Tech.* **62** (1990) 9, 772–773.

[1.143] WISNIAK, J., und TAMIR, A.: *Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction*. 2 Bände. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam ab 1980, 1981, 1985.

[1.144] DOHRN, R.: *Berechnung von Phasengleichgewichten*. Vieweg Verlag, Braunschweig 1994.

[1.145] SCHÜTT, E., NIETSCH, T., und ROGOWSKI, A.: *Prozeßmodelle. Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik und Energietechnik*. VDI-Verlag, Düsseldorf 1990.

[1.146] FLICK, B.W. (Hrsg.): *Industrial Solvents Handbook*. Noyes Data Corporation, Park Ridge 1990.

[1.147] MÜLLER, G., und ULRICH, M.: *Chem.-Ing.-Tech.* **63** (1991) 8, 819–830.

[1.148] Fa. SULZER: *Firmenschrift „Absorption“*. Sulzer AG, Winterthur.

[1.149] STEWEN, A.: *Chemie-Technik* **12** (1983) 11, 39–42.

[1.150] STREMMING: *Chemie-Technik* **23** (1994) 3, 50–51.

[1.151] SCHMIDT, W.: *Firmenschriften zu Chemcad*. Chemstations Europe, Voerde.

[1.152] ASPEN TECH: *Firmenschriften zur Flowsheet Simulation Software for the Process Industries*. Aspen Tech Europe, Brüssel.

[1.153] INGHAM, J., und DUNN, I.J.: *Chemical Technology Europe* (1994) 11/12, 12–20.

[1.154] ZOGG, M.: *Programmpaket TVT für die Thermische Verfahrenstechnik*. Oberburg/Schweiz.

[1.155] KOZIOL, A., und MACKOWIAK, J.: *Firmenschriften zur Software TRAYS und HTU-PAK*. Envicon Engineering, Dinslaken.

[1.156] SEEBACH, E.: *VFF-Füllkörper-Software*. Vereinigte Füllkörper-Fabriken, Ransbach-Baumbach.

[1.157] SULZER CHEMTECH: *Firmenschriften zum SULPAK Sulzer Design and Sizing Program for Packed Columns*. Sulzer Chemtech AG, Winterthur/Schweiz.

[1.158] KOCH INTERNATIONAL: *Firmenschriften zur Koch Tower Design Tray and Packing Software*. Koch International GmbH, Frankfurt/Main.

[1.159] LAUTERBACH, L.V.: *Das Programm-System ATLAS*. Lauterbach Verfahrenstechnik, Eggenstein-Leopoldshafen.

[1.160] CHERWELL: *Informationsschrift zur Software PROCEDE*. Cherwell Scientific Publishing, Oxford/GB.

[1.161] COMPLANSOFT: *Informationsschrift zur Software PROCHEM-C*. COMPLANSOFT CAD-GmbH, Kronberg.

[1.162] LENGWENUS: *Firmenschrift zu INDUPIPE*. Ingenieurbüro Lengwenus GmbH, Kelkheim.

[1.163] INTERGRAPH: *Plant Design System*. Lösungen für den Anlagenbauer. Intergraph Deutschland GmbH, München.

[1.164] HESS, W.F. (Hrsg.): *Handbuch Apparate. Technik, Bau, Anwendung*. Vulkan-Verlag, Essen 1990.
THURNER, F.: *Auswahl von Apparaten*.

[1.165] REDECKER, D.: *Strategien für Trennapparateauswahl und -auslegung*. GVC-Dezembertagung „Mechanische Flüssigkeitsabtrennung“ 1987.

[1.166] KORHONEN, E., LAHDENPERÄ, E., und NYSTRÖM, L.: *Selection of equipment for solid-liquid separation by expert systems*. Filtech Conference, Karlsruhe 1989, S. 436–443.

[1.167] SATTLER, K. und KASPER, W.: *Verfahrenstechnische Anlagen. Planung, Bau und Betrieb*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim 2000.

[1.168] MOSBERGER, E. et al.: *Chemical Plant Design and Construction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. B 4*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim 1992.

[1.169] HOFEN, W., KÖRFER, M. und ZETZMANN, K.: *Chem.-Ing.-Tech.* **62** (1990) 10, 805–812.

[1.170] MAIER, S. und KAIBEL, G.: *Chem.-Ing.-Tech.* **62** (1990) 3, 169–174.

[1.171] ONKEN, U. und BEHR, A.: *Chemische Prozeßkunde*. Thieme Verlag, Stuttgart 1996.

[1.172] BUSCHULTE, T.K. und HEIMANN, F.: *Chem.-Ing.-Tech.* **67** (1995) 6, 718–724.

[1.173] RASCHIG: *Publikation zu WINSORP*. Raschig AG, Ludwigshafen 2001.