

**Alfons Mersmann • Matthias Kind
Johann Stichlmair**

V E R F A H R E N S T E C H N I K

Thermische Verfahrenstechnik

Grundlagen und Methoden

2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage

 Springer

Chemische Technik / Verfahrenstechnik

Alfons Mersmann · Matthias Kind ·
Johann Stichlmair

Thermische Verfahrenstechnik

Grundlagen und Methoden

2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage
mit 428 Abbildungen



Professor Dr.-Ing. Alfons Mersmann
Kolumbusstr. 5b
81543 München

Professor Dr.-Ing. Matthias Kind
Universität Karlsruhe
Institut für Thermische Verfahrenstechnik
76128 Karlsruhe
matthias.kind@ciw.uni-karlsruhe.de

Professor Dr.-Ing Johann Stichlmair
Universität München
Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik
Boltzmannstr. 15
85747 Garching
johann.stichlmair@fvt.mw.tum.de

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

ISBN 10 3-540-23648-1 Springer Berlin Heidelberg New York
ISBN 13 978-3-540-23648-1 Springer Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Ver-vielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media
springer.de

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen. Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. din, vdi, vde) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es emp-fiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Einbandgestaltung: medionet AG, Berlin
Satz: Druckvorlage des Autors
Gedruckt auf säurefreiem Papier 68/3020/m - 5 4 3 2 1 0

Vorwort

Vor einem Vierteljahrhundert ist die erste Auflage dieses Buches erschienen. Das Buch - damals konventionell in Bleilettern gedruckt - war als preiswertes Lehrbuch für Studenten konzipiert. Heute nach 25 Jahren ist unsere Welt einerseits schnelllebiger und andererseits grundsätzlicher geworden. So haben sich die Autoren dieser zweiten Auflage gefragt: Soll man im Internet-Zeitalter noch Bücher schreiben und, wenn ja, wie und für wen und in welcher Sprache?

Das vorliegende Buch ist unsere Antwort auf diese Fragen. Wir hoffen, dass sich sowohl studentische Anfänger als auch erfahrene Ingenieure und Naturwissenschaftler mit der Darstellung des Themas anfreunden und aus dem Buch Nutzen ziehen werden. Wir haben das Buch so konzipiert, dass man es zwar von der ersten bis zur letzten Seite lesen könnte. Da es aber solche Leser kaum geben wird, eignet sich das Buch auch als Nachschlagewerk und Vertiefungswerk für Anfänger und Experten.

Auch wenn heute das Konzept der Unit Operations oft als überholt angesehen wird, haben wir es in Teilen des Buches als grobe Orientierung beibehalten. Denn es gibt ja nicht nur die intelligent-abstrahierenden Leser, sondern auch solche, die über konkrete Problemstellungen den Weg zur Thermischen Verfahrenstechnik finden wollen. Der Umfang des Werkes ist für Studenten innerhalb der Regelstudienzeit sicher zu groß und für den Spezialisten eher zu gering. Die verwendeten Formelzeichen stellen einen Kompromiss dar zwischen dem, was national und international üblich ist. Beim Literaturverzeichnis haben wir uns auf Wichtiges beschränkt, um den Lesefluss nicht zu beeinträchtigen.

Wir kommen zur Frage zurück: Soll man noch Bücher schreiben? Seit Gutenberg werden Bücher gedruckt und gelesen. Goethe schrieb vor mehr als zwei Jahrhunderten:

Denn was man Schwarz auf Weiß besitzt, kann man getrost nach Hause tragen.

Goethe konnte noch nicht wissen, dass es heute Computer, Kopierer und Internet gibt. Sonst hätte er vielleicht geschrieben:

Denn was im Elektronenhirn gespeichert, bleibt erhalten, doch leider nicht im Menschenhirn mit manchen leeren Falten.

Wir meinen, dass nicht der computergläubige, sondern der denkende Mensch vor *Schwarz auf Weiß* eine kritische Distanz zum Anliegen der Thermischen Verfahrenstechnik erlangen kann.

München, im April 2005

A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	XIII
Einleitung	1
1 Phasengleichgewichte	5
1.1 Flüssigkeit/Gas-Systeme	6
1.1.1 Verhalten reiner Stoffe	6
1.1.1.1 Dampfdruck	7
1.1.1.2 Dampfdruck an stark gekrümmten Flüssigkeitsflächen	12
1.1.2 Verhalten von binären Gemischen	14
1.1.2.1 Dampfdruck binärer verdünnter Lösungen	14
1.1.2.2 Gefrierpunktterniedrigung	23
1.1.2.3 Das Raoult'sche Gesetz	24
1.1.2.4 Das Henry'sche Gesetz	26
1.1.3 Verhalten idealer Gemische	27
1.1.4 Reales Verhalten von Flüssigkeitsgemischen	34
1.1.4.1 Die Gibbs-Duhem-Gleichung	37
1.1.4.2 Phasenumwandlungs-, Mischungs- und Bindungswärmen	44
1.1.4.3 Exzessgrößen	50
1.1.4.4 Aktivität und Aktivitätskoeffizient	52
1.1.4.5 Fugazität und Fugazitätskoeffizient, Gleichgewichtskonstante	54
1.2 Flüssigkeit/Flüssigkeit-Systeme	57
1.3 Flüssigkeit/Feststoff-Systeme	62
1.4 Sorptionsgleichgewichte	68
1.4.1 Sorption einer Komponente	68
1.4.2 Phasenänderungs- und Bindungswärme	74
1.4.3 Adsorption von zwei und mehr Komponenten	76
1.4.4 Voraussage von Einkomponenten-Adsorptions-Isothermen	81
1.4.5 Molekülbasierte Voraussage von Adsorptionsisothermen	84
1.4.6 Voraussage von Mehrkomponenten-Adsorptions-Gleichgewichten	88
1.5 Enthalpie-Konzentrations-Diagramm	96

2	Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung	111
2.1	Einige Gesetze der Einphasenströmung	112
2.1.1	Massenerhaltungssatz und Kontinuitätsgleichung	112
2.1.2	Wirbelfreie Bewegung und Wirbelbewegung	113
2.1.3	Das zähe Fluid	114
2.1.4	Navier-Stokes-, Euler- und Bernoulli-Gleichungen	114
2.1.5	Laminare und turbulente Strömung in Rohren und Öffnungen	117
2.1.6	Das turbulente Strömungsfeld	122
2.1.7	Molekularströmung und Molekulardiffusion	123
2.1.8	Filmströmung an senkrechten Wänden	125
2.2	Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit im senkrechten Rohr	128
2.3	Ähnlichkeitstheorie und Kennzahlen, Bedeutung der Kennzahlen	130
2.4	Kennzeichnung von Partikelsystemen	132
2.5	Durchströmte Festbetten	136
2.6	Disperse Systeme im Erdschwerefeld	137
2.6.1	Die Endsteig- oder Endfallgeschwindigkeit einzelner Teilchen	140
2.6.2	Volumenanteile (Fließbetten, Sprüh-, Blasen- und Tropfensäulen)	144
2.7	Erzwungene Großraumströmungen in Rührwerken	149
3	Bilanzierung, Wärme- und Stoffübertragung	163
3.1	Einführung	163
3.2	Bilanzierung	164
3.2.1	Grundlagen	164
3.2.2	Beispiele für Bilanzierungen ohne kinetische Vorgänge	169
3.2.2.1	Beispiel: Füllen eines Behälters	169
3.2.2.2	Beispiel: Behälter mit Ablauf	170
3.2.2.3	Beispiel: Temperaturverlauf eines gerührten Behälters	172
3.2.2.4	Beispiel: Isotherme Verdunstung von Wasser	174
3.2.2.5	Beispiel: Bilanzierung einer Kristallisierungsanlage	176
3.3	Wärme- und Stoffübertragung	182
3.3.1	Kinetische Ansätze	182
3.3.2	Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten	187
3.3.2.1	Wärme- und Stoffübertragung bei erzwungener Konvektion	187
3.3.2.2	Wärme- und Stoffübertragung in Partikelsystemen	189
3.3.2.3	Wärme- und Stoffübertragung bei freier Konvektion	192
3.3.2.4	Wärmeübertragung an fluidisierte Systeme	194
3.3.2.5	Instationäre Wärme- und Stoffübertragung	195
3.3.2.6	Wärmeübergang an kondensierende Dämpfe	197

3.3.2.7	Wärmeübergang bei der Verdampfung von reinen Flüssigkeiten	199
3.3.3	Beispiele für Bilanzierungen mit kinetischen Vorgängen	204
3.3.3.1	Beispiel: Dampfbeheizter Rührkessel	204
3.3.3.2	Beispiel: Flüssigkeitsgekühlter Rührkessel	207
3.3.3.3	Beispiel: Instationärer Stofftransport in Kugeln	210
3.3.3.4	Beispiel: Isotherme Verdunstung eines binären Gemisches	214
3.3.3.5	Beispiel: Bilanzierung eines Rohrbündel-Wärmeübertragers	219
4	Destillation, Rektifikation, Absorption	225
4.1	Destillation	226
4.1.1	Grundlagen	226
4.1.1.1	Betriebsweisen	226
4.1.1.2	Phasengleichgewicht	227
4.1.1.3	Siedepunkt, Taupunkt	233
4.1.2	Kontinuierliche geschlossene Destillation	235
4.1.2.1	Binäre Gemische	236
4.1.2.2	Vielstoffgemische	237
4.1.2.3	Flashdestillation	238
4.1.3	Diskontinuierliche offene Destillation, Batchdestillation	240
4.1.3.1	Batchdestillation binärer Gemische	240
4.1.3.2	Batchdestillation ternärer Gemische	243
4.2	Rektifikation	244
4.2.1	Grundlagen	245
4.2.2	Kontinuierliche Rektifikation	248
4.2.2.1	Rektifikation binärer Gemische	248
4.2.2.2	Rektifikation ternärer Gemische	262
4.2.2.3	Rektifikation von Vielstoffgemischen	277
4.2.2.4	Reaktivrektifikation	280
4.2.3	Batchrektifikation	284
4.2.3.1	Batchrektifikation binärer Gemische	285
4.2.3.2	Batchrektifikation ternärer Gemische	289
4.2.3.3	Batchreaktivrektifikation	293
4.3	Absorption, Desorption	296
4.3.1	Absorptionsgleichgewicht	297
4.3.2	Physikalische Absorption	299
4.3.2.1	Minimale Waschmittelmenge	299
4.3.2.2	Minimale Strippgasmenge	300
4.3.2.3	Graphische Bestimmung der Zahl der Gleichgewichtsstufen	300
4.3.2.4	Vergleich zwischen Absorption/Desorption und Rektifikation	304
4.3.3	Chemische Absorption, Chemisorption	305
4.4	Gestaltung und Dimensionierung von Stoffaustauschkolonnen	310
4.4.1	Bodenkolonnen	310

4.4.1.1	Arbeitsbereich von Bodenkolonnen	312
4.4.1.2	Zweiphasenströmung auf Kolonnenböden	315
4.4.1.3	Stoffübergang in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden	322
4.4.2	Packungskolonnen	324
4.4.2.1	Arbeitsbereich von Packungskolonnen	328
4.4.2.2	Zweiphasenströmung in Packungskolonnen	330
4.4.2.3	Stoffübergang in Packungskolonnen	336
5	Extraktion	345
5.1	Phasengleichgewicht	346
5.1.1	Wahl des Extraktionsmittels	349
5.2	Thermodynamische Berechnung der Extraktion	350
5.2.1	Einstufige Extraktion	351
5.2.2	Vielstufige Kreuzstrom-Extraktion	353
5.2.3	Vielstufige Gegenstrom-Extraktion	354
5.3	Bauformen von Extraktionsapparaten	358
5.3.1	Apparate für die Solventextraktion	358
5.3.2	Wahl der dispersen Phase	363
5.3.3	Phasenscheider	364
5.4	Dimensionierung von Flüssig/flüssig-Extraktoren	368
5.4.1	Fluidynamische Auslegung	368
5.4.2	Stoffübergang in Extraktraktionsapparaten	376
6	Verdampfen und Kondensieren	385
6.1	Verdampferbauarten	386
6.2	Vielstufenverdampfung	391
6.3	Kondensatorbauarten	399
6.4	Auslegung von Verdampfern und Kondensatoren	401
6.5	Brüdenverdichtung	408
6.6	Verdampfungsverfahren	409
7	Kristallisation	413
7.1	Grundlagen und Gleichgewichte	413
7.1.1	Grundlagen	414
7.1.2	Gleichgewichte	417
7.2	Kristallisationsverfahren und -apparate	418
7.2.1	Kühlungskristallisation	419

7.2.2	Verdampfungskristallisation	420
7.2.3	Vakuumkristallisation	421
7.2.4	Verdrängungs- und Reaktionskristallisation	422
7.2.5	Kristallisationsapparate	423
7.2.5.1	Kristallisation aus Lösungen	423
7.2.5.2	Kristallisation aus Schmelzen	427
7.3	Bilanzen	434
7.3.1	Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators	434
7.3.2	Stoffbilanz des Batch-Kristallisators	439
7.3.3	Energiebilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators	442
7.3.4	Anzahlbilanz	444
7.4	Kristallisationskinetik	448
7.4.1	Keimbildung und metastabiler Bereich	448
7.4.1.1	Aktivierte Keimbildung	449
7.4.1.2	Heterogene Keimbildung	454
7.4.1.3	Abriebskeimbildung	457
7.4.2	Kristallwachstum	458
7.4.2.1	Diffusionskontrolliertes Kristallwachstum	460
7.4.2.2	Integrationskontrolliertes Kristallwachstum	460
7.4.2.3	Wachstum mit Diffusions- und Integrationswiderstand	462
7.4.3	Aggregation und Agglomeration	465
7.4.4	Keimbildung und -Wachstum in MSMR-Kristallisatoren	474
7.5	Auslegung von Kristallisatoren	476
8	Adsorption	483
8.1	Technische Adsorbentien	483
8.2	Adsorptionsapparate	487
8.3	Sorptionsgleichgewichte	493
8.4	Ein- und mehrstufige Adsorber	494
8.4.1	Die einstufige Apparatur	494
8.4.2	Die Kreuzstromschaltung	495
8.4.3	Die Gegenstromschaltung	497
8.5	Adsorptionskinetik	499
8.5.1	Vereinfachte Lösungen für das Festbett	504
8.5.2	Vereinfachte Lösung für das Einzelpartikel	509
8.5.3	Kinetische Transportkoeffizienten	512
8.5.4	Der adiabate Festbettadsorber	518
8.6	Regenerieren der Adsorbentien	524
8.7	Adsorptionsverfahren	527

9	Trocknung	533
9.1	Bauarten von Trocknern	534
9.2	Trocknungsgüter und Trocknungsmittel	539
9.2.1	Trocknungsgüter	539
9.2.2	Trocknungsmittel	544
9.2.3	Trocknen durch Strahlung	544
9.3	Die einstufige Apparatur im Enthalpie-Beladungs-Diagramm	545
9.4	Bilanzen einer mehrstufigen Apparatur	551
9.5	Strömungs- und wärmetechnische Auslegung	553
9.6	Trocknungsverlauf	554
9.6.1	I. Trocknungsabschnitt	555
9.6.2	Der Knickpunkt	558
9.6.3	II. Trocknungsabschnitt	559
9.7	Einige Trocknungsverfahren	564
10	Konzeptuelle Prozessentwicklung	569
10.1	Prozesse zur Zerlegung binärer Stoffgemische	571
10.2	Prozesse zur Zerlegung zeotroper Mehrkomponentengemische	578
10.2.1	Basisprozesse zur Zerlegung ternärer Gemische	579
10.2.2	Prozesse mit Seitenkolonnen	583
10.2.3	Thermische Kopplung	589
10.3	Prozesse zur Zerlegung azeotroper Gemische	593
10.3.1	Prozesse zur Zerlegung von Heteroazeotropen	593
10.3.2	Druckwechselrektifikation	595
10.3.3	Zerlegung azeotroper Gemische unter Verwendung eines Entrainers	597
10.4	Hybridprozesse zur Zerlegung azeotroper Gemische	602
10.5	Reaktivrektifikation	610
Literaturverzeichnis		613
Sachverzeichnis		635

Formelzeichen

A	m^2	Konstante
A	m^2/m^3	Fläche, Austauschfläche
a	m	volumenbezogene Phasengrenzfläche
a		Amplitude
a		Aktivität
B	$kmol$	(Boden-, Sumpf-) Produkt
\dot{B}	$kmol/s$	(Boden-, Sumpf-) Produktstrom
b	m	Breite
C_s	$W/(m^2 \cdot K^4)$	Strahlungszahl
c	kg/m^3	Massenkonzentration
\tilde{c}	$kmol/m^3$	Molkonzentration
c_p	$kJ/(kg \cdot K)$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
\tilde{c}_p	$kJ/(kmol \cdot K)$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	$kJ/(kg \cdot K)$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
\tilde{c}_v	$kJ/(kmol \cdot K)$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
c_w		Widerstandsbeiwert
D	$kmol$	(Kopf-) Produkt, Destillat
\dot{D}	$kmol/s$	(Kopf-) Produktstrom, Destillatstrom
D	m	Durchmesser (größerer-, Apparate-)
D	m^2/s	Dispersionskoeffizient
D_{AB}, D_{ij}	m^2/s	molekularer Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d_h	m	(kleinerer-, Kugel-, Teilchen-, Rohr-, Rührer)
d_p	m	hydraulischer Durchmesser
d_{32}	m	Partikeldurchmesser
E	kJ	Sauterdurchmesser ($d_{32} = \Sigma n \cdot d^3 / \Sigma n \cdot d^2$)
E		Energie
E	kg	Effizienz, Beschleunigungsfaktor
\dot{E}	kg/s	Extrakt
e	As	Extraktstrom
F	N	Elementarladung ($e = 1,06 \cdot 10^{-19} As$)
F	$kmol$	Kraft
\dot{F}	$kmol/s$	Zulauf (Feed)
\tilde{F}	kJ	Zulaufstrom (Feedstrom)
f_i	$kJ/kmol$	freie innere Energie
		partielle molare freie innere Energie

f		Freiheitsgrad
f	Pa	Fugazität
f	m^2	Querschnittsfläche
f	$1/s$	Frequenz
G	$kmol$	Gas, G-Phase
\dot{G}	$kmol/s$	Gasstrom, G-Phasenstrom
G	kJ	freie Enthalpie
g	kJ/kg	spezifische freie Enthalpie
\tilde{g}	$kJ/kmol$	molare freie Enthalpie
\tilde{g}_i	$kJ/kmol$	partielle molare freie Enthalpie
H	m	Abstand, Gesamthöhe
h	m	Höhe
H	kJ	Enthalpie
\tilde{h}	kJ/kg	spezifische Enthalpie
\tilde{h}	$kJ/kmol$	molare Enthalpie
\tilde{h}_i	$kJ/kmol$	partielle molare Enthalpie
$\Delta\tilde{h}_i$	$kJ/kmol$	partielle molare Mischungsenthalpie
Δh_{iB}	$kJ/kmol$	partielle molare Bindungsenthalpie
Δh	kJ/kg	spezifische Phasenänderungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie
$\tilde{\Delta h}$	$kJ/kmol$	molare Phasenänderungsenthalpie
I	$kg \cdot m/s$	Impuls
K		Gleichgewichtskonstante
k		Zahl der Komponenten
k	kJ/K	Boltzmannkonstante ($k = 1,38 \cdot 10^{-26} kJ/K$)
k	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmedurchgangskoeffizient
k	$kmol/(m^2 \cdot s)$	Stoffübergangskoeffizient
k_d	m/s	Stoffübergangskoeffizient
L	m	(Gesamt-) Länge
l	m	Länge
L	$kmol$	Flüssigkeit (L-Phase)
\dot{L}	$kmol/s$	Flüssigkeitsstrom (L-Phasenstrom)
M	kg	Masse
\dot{M}	kg/s	Massenstrom
\tilde{M}	$kg/kmol$	molare Masse
\dot{m}	$kg/(m^2 \cdot s)$	Massenstromdichte
N		Zahl (Übergangseinheiten, Molekülschichten)
N	$1/m^3$	Zahl der Teilchen pro Volumen
N_A	$1/kmol$	Avogadro-Konstante oder Loschmidt-Konstante ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26} 1/kmol$)
N	$kmol$	Stoffmenge
\dot{N}	$kmol/s$	Stoffmengenstrom
\dot{n}	$kmol/(m^2 \cdot s)$	Stoffstromdichte
n		Zahl (Trennstufen, Teilchen)

n	$1/s$	Drehfrequenz
P	W	Leistung
p		Zahl der Phasen
p	Pa	Gesamtdruck
p_c	Pa	kritischer Druck
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
\tilde{p}_i	Pa	Dampfdruck der Komponente i
p_r		reduzierter Druck
Δp	Pa	Druckdifferenz, -verlust
Q	kJ	Wärme
\dot{Q}	$kJ/s = kW$	Wärmestrom
\dot{q}	W/m^2	Wärmestromdichte
R	m	Radius (Rohr-, Kugel-, Partikel-)
R		Rückflussverhältnis
R	kg	Raffinat
\dot{R}	k/s	Raffinatstrom
\tilde{R}	$kJ/(kmol \cdot K)$	allgemeine Gaskonstante ($\tilde{R} = 8,314 kJ/(kmol \cdot K)$)
R_i	$kJ/(kg \cdot K)$	spezielle Gaskonstante der Komponente i ($R_i = \tilde{R}/M_i$)
r	m	Radius
r	kJ/kg	spezifische Verdampfungswärme
\tilde{r}	$kJ/kmol$	molare Verdampfungswärme
S	kg	Feststoff (Solid)
\dot{S}	k/s	Feststoffstrom
S	kJ/K	Entropie
s	$kJ/(kg \cdot K)$	spezifische Entropie
\tilde{s}	$kJ/(kmol \cdot K)$	molare Entropie
s_i	$kJ/(kmol \cdot K)$	partielle molare Entropie der Komponente i
s	m	Dicke, Lauflänge
T	$kg \cdot m^2/s^2$	Drehmoment
T	kg	Trägerstoff
\dot{T}	kg/s	Trägerstoffstrom
T	K	absolute Temperatur
T_b	K	Siedetemperatur bei Normaldruck
T_c	K	kritische Temperatur
T_r		reduzierte Temperatur
T_s	K	Schmelztemperatur eines reinen Stoffes
t	s	Zeit
U	kJ	innere Energie
u	kJ/kg	spezifische innere Energie
\tilde{u}	$kJ/kmol$	molare innere Energie
\tilde{u}_i	$kJ/kmol$	partielle molare innere Energie
u	m/s	Geschwindigkeit (x-Koordinate)

V	m^3	Volumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
\dot{v}	$m^3/(m^2 \cdot s)$	Volumenstromdichte
v	m/s	Geschwindigkeit (y-Koordinate)
v	m^3/kg	spezifisches Volumen
\tilde{v}	$m^3/kmol$	molares Volumen
\tilde{v}_i	$m^3/kmol$	partielles molares Volumen
W	kJ	Arbeit
\dot{W}	W	Leistung = Arbeit pro Zeit
w	kJ/kg	spezifische Arbeit
w	m/s	Geschwindigkeit (z-Koordinate)
w_o	m/s	Geschwindigkeit in einer Öffnung (Loch, Blende, Düse)
w_s	m/s	Sink- bzw. Steiggeschwindigkeit eines Einzelpartikels
w_{ss}	m/s	Sink- bzw. Steiggeschwindigkeit eines Partikelzwarms
X_i	kg/kg	Massenbeladung der Komponente i (Adsorbat-, Flüssig-, Raffinatphase)
\tilde{X}_i	$kmol/kmol$	Molbeladung der Komponente i (Adsorbat-, Flüssig-, Raffinatphase)
x_i	kg/kg	Massenanteil der Komponente i (Adsorbat-, Flüssig-, Raffinatphase)
\tilde{x}_i	$kmol/kmol$	Molanteil der Komponente i (Adsorbat-, Flüssig-, Raffinatphase)
x	m	karthesische Koordinate
Y_i	kg/kg	Massenbeladung der Komponente i (Adsorptiv-, Gas-, Extraktphase)
\tilde{Y}_i	$kmol/kmol$	Molbeladung der Komponente i (Adsorptiv-, Gas-, Extraktphase)
y_i	kg/kg	Massenanteil der Komponente i (Adsorptiv-, Gas-, Extraktphase)
\tilde{y}_i	$kmol/kmol$	Molanteil der Komponente i (Adsorptiv-, Gas-, Extraktphase)
y	m	karthesische Koordinate
Z		Realgasfaktor
z	m	karthesische Koordinate
z_i	kg/kg	Massenanteil der Komponente i im Mehrphasensystem
\tilde{z}_i	$kmol/kmol$	Molanteil der Komponente i im Mehrphasensystem

Griechische Symbole

α relative Flüchtigkeit

α		Dissoziationsgrad
α	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
β_h	m/s	Stoffübergangskoeffizient, halbdurchlässig
β	$1/K$	räumlicher Ausdehnungskoeffizient
γ		Aktivitätskoeffizient
δ	m	Dicke, Filmdicke
ε	W/kg	spezifische Leistung
ε		Lückenvolumen
ε_c		Volumenanteil der kontinuierlichen Phase
ε_d		Volumenanteil der dispersen Phase
η	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität
ϑ	$^\circ C$	Celsius-Temperatur
Λ	m	mittlere freie Weglänge
λ	$W/(m \cdot K)$	Wärmeleitfähigkeit
μ	$kJ/kmol$	chemisches Potential
ρ	kg/m^3	Dichte
$\tilde{\rho}$	$kmol/m^3$	molare Dichte
σ	$J/m^2 = N/m$	Ober-, Grenzflächenspannung
τ	Pa	Schubspannung
τ	s	Verweilzeit
φ		Fugazitätskoeffizient
φ		relative Sättigung
φ		relativer freier Querschnitt, Volumenanteil
ω	$1/s$	Winkelgeschwindigkeit

Indices

A	(Ober-) Fläche
a	Aktivität
ads	Adsorption
agg	Agglomeration
anh	Anhydrat
AS	Avoidance of settling
at	Atom
ax	axial
BCF	Burton-Cabrera-Frank
BL	Bottom Lifting
$B + S$	Birth and spread
b	boiling
c	kristallin, kritisch
$circ$	Zirkulation
col	Kollision
dif	Diffusion

<i>dis</i>	Disruption, Dispersion
<i>eff</i>	effektiv
<i>for</i>	foreign
<i>G</i>	Gas
<i>g</i>	geometrisch
<i>h</i>	halbdurchlässig
<i>het</i>	heterogen
<i>hom</i>	homogen
<i>hyd</i>	Hydrat
<i>I</i>	Interface
<i>i</i>	Komponente i
<i>id</i>	ideal
<i>L</i>	Flüssigphase (Liquid)
<i>lam</i>	laminar
<i>m</i>	Molekül, molar
<i>macro</i>	Makro
<i>max</i>	Maximalwert
<i>micro</i>	Mikro
<i>min</i>	Minimum
<i>opt</i>	optimal
<i>p</i>	Partikel
<i>PN</i>	Polynuklear
<i>rel</i>	relativ
<i>S</i>	Feststoff (Solid)
<i>s</i>	Sinken, Seed
<i>ss</i>	Sinken im Schwarm
<i>sus</i>	Suspension
<i>T</i>	total
<i>tot</i>	total
<i>turb</i>	turbulent
<i>V</i>	Vickers, Volumen
<i>vdW</i>	van der Waals
<i>w</i>	Geschwindigkeit
α	Beginn
ω	Ende

Dimensionslose Kennzahlen

Strömungskennzahlen

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot \rho_c \cdot \Delta\rho}{\eta_c^2} = \frac{Re^2}{Fr^*} \quad \text{Archimedes-Zahl}$$

$Eu = \frac{\Delta p}{\rho \cdot w^2}$	Euler-Zahl
$Fo_E = \frac{D_E \cdot t}{L^2}$	Dispersions-Fourier-Zahl
$Fr = \frac{w^2}{d \cdot g}$	Froude-Zahl
$Fr^* = \frac{w^2 \cdot \rho_c}{d \cdot g \cdot \Delta \rho}$	modifizierte Froude-Zahl im Zweiphasensystem
$Ga = \frac{d^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\eta^2} = \frac{Re^2}{Fr}$	Galilei-Zahl
$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}$	Reynolds-Zahl
$We = \frac{w^2 \cdot d \cdot \rho}{\sigma}$	Weber-Zahl
$\frac{We}{Fr} = \frac{d^2 \cdot \rho \cdot g}{\sigma}$	Bond-Zahl (in US-Literatur)
$\frac{We}{Fr^*} = \frac{d^2 \cdot \Delta \rho \cdot g}{\sigma}$	modifizierte Kennzahl im Zweiphasensystem
$Sr = \frac{L \cdot f}{w}$	Strouhal-Zahl

Kennzahlen der Wärme- und Stoffübertragung

$Fo = \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c \cdot s^2}$	Fourier-Zahl der Wärmeübertragung
$Fo^* = \frac{D \cdot t}{s^2}$	Fourier-Zahl der Stoffübertragung
$Gr = \frac{L^3 \cdot g \cdot \Delta \vartheta \cdot \rho^2 \cdot \beta}{\eta_c^2}$	Grashof-Zahl der Wärmeübertragung
$Le = \frac{\lambda}{\rho \cdot D \cdot c}$	Lewis-Zahl
$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda}$	Nusselt-Zahl
$Pe = \frac{w \cdot L \cdot \rho \cdot c}{\lambda}$	Peclet-Zahl
$Ph = \frac{c_L \cdot (\vartheta_G - \vartheta_O)}{\Delta h_{LG}}$	Phasenwandlungszahl
$Pr = \frac{\eta \cdot c}{\lambda}$	Prandtl-Zahl

$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$	Schmidt-Zahl
$Sh = \frac{\beta \cdot L}{D}$	Sherwood-Zahl
$Bo_c = \frac{w_c \cdot H}{(1 - \varepsilon_d) \cdot D_{ax,c}}$	Bodensteinzahl der kontinuierlichen Phase
$Bo_d = \frac{w_d \cdot H}{\varepsilon_d \cdot D_{ax,d}}$	Bodensteinzahl der dispersen Phase
$B^* = \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot g^2} \right)^{1/3} \cdot \frac{\varepsilon_d \cdot \dot{v}_L}{\varepsilon_c \cdot d_p}$	Dimensionslose Berieselungsdichte
$d_{p,max}^* = d_{p,max} \cdot \left(\frac{\rho_c^3 \cdot \varepsilon^2}{\sigma^3} \right)^{1/5}$	Maximaler Durchmesser fluider Partikel im turbulenten Feld
$Fl = \frac{\sigma^3 \cdot \rho^2}{\eta_c^4 \cdot \Delta\rho \cdot g}$	Fluidkennzahl disperter Systeme
$K_F = \frac{\sigma^3 \cdot \rho^2}{\eta^4 \cdot g}$	Filmkennzahl (Rieselfilm)
$K_w = \xi \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot \frac{w_G^2}{(g \cdot \eta_L / \rho_L)^{2/3}}$	Kennzahl des Gas/Rieselfilm-Gegenstromes
$l_s^* = l_s \cdot \left(\frac{\rho_c^3 \cdot \varepsilon}{\eta_c^3} \right)^{1/4}$	Dimensionsloses Mikromass der Turbulenz
$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5}$	Leistungszahl eines Rührers
$N_v = \frac{\dot{V}_{circ}}{n \cdot d^3}$	Volumenstromzahl eines Rührers
$NTU = \int \frac{dy}{y^* - y}$	Zahl der Übergangseinheiten
$n \cdot t$	Durchmischungskennzahl
$P^* = \frac{d_m \cdot k_d}{D_{AB}} \cdot \left(\frac{c^*}{\rho_c} \right)^{2/3} \ln \frac{\rho_c}{c^*}$	Kristallisationsparameter
$t^*_{macro} = t_{macro} \cdot \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{D^2} \right)^{1/3}$	Dimensionslose Makromischzeit

$$t^*_{micro} = t_{micro} \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot \varepsilon}{\eta_L} \right)^{1/2} \quad \text{Dimensionslose Mikromischzeit}$$

$$\dot{v}_d^* = \dot{v}_d \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\sigma \cdot \Delta \rho \cdot g} \right)^{1/4} \quad \text{Dimensionslose Volumenstromdichte in Blasen- und Tropfensäulen}$$

$$\eta = \frac{X - X^*}{X_{Kn} - X^*} \quad \text{Dimensionslose Gutsfeuchte}$$

Einleitung

Ausgehend von natürlichen sowie auf chemischen oder biologischen Wegen hergestellten Stoffen beschäftigt sich die Verfahrenstechnik unter anderem mit der Trennung von Stoffgemischen. Thermische Trennvorgänge werden durch Abweichungen vom Gleichgewicht ausgelöst. Die Thermische Verfahrenstechnik ist ein altes und bedeutendes Gebiet der Verfahrenstechnik. Daneben gibt es die mechanische, chemische, biologische und biomédizinische Verfahrenstechnik. Heute beschäftigt sich die Thermische Verfahrenstechnik neben ihren Grundlagen auch mit der Prozesstechnik und der Produktgestaltung.

Eine wichtige Aufgabe der Verfahrenstechnik allgemein ist es, den Prozessweg zu finden, auf welchem sich möglichst wirtschaftlich ein Stoffgemisch in gewünschte Fraktionen oder Komponenten auftrennen lässt. Dabei kann das Trennprinzip auf

- unterschiedlichen Dampfdrücken (Verdampfen, Destillation, Rektifikation),
- unterschiedlichen Löslichkeiten (Extraktion, Kristallisation, Absorption),
- unterschiedlichem Sorptionsverhalten (Adsorption, Desorption, Trocknen),
- unterschiedlichen Durchlässigkeiten an Membranen (Ultrafiltration, Dialyse, Umkehrosmose, Pervaporation),
- unterschiedlichen (elektrischen, magnetischen) Kräften (Elektrolyse, Elektrophorese) oder
- unterschiedlichen chemischen Gleichgewichten (Chemisorption, Ionenaustausch)

beruhen.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Trennprinzipien ist es zweckmäßig, sich zunächst einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Teilchen, Moleküle und Cluster zu verschaffen, die sich hinsichtlich ihrer Größe, Form, Polarität, Dipolmomente und funktionellen Gruppen signifikant unterscheiden können.

Das Trennen an porösen Festkörpern im weiteren Sinne (Adsorbentien, Membranen, Ionenaustauscher, Matrices etc.) ist im Gegensatz zum Trennen zwischen flu-

den Phasen weniger verbreitet. Dies mag teilweise auch daran liegen, dass die Gleichgewichte und die Stofftransportkinetiken bisher unzureichend erforscht sind und das Handling von Feststoffen besonders schwierig ist. Andererseits haben Trennungen an porösen Feststoffen ein großes Entwicklungspotential durch die Möglichkeit der Herstellung innovativer und maßgeschneideter Trennfeststoffe. Jedenfalls sind die volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten etwa ebenso groß oder sogar größer als in fluiden Systemen. Da heute jedoch Trennvorgänge zwischen fluiden Phasen eindeutig dominieren, sollen sie im Folgenden bevorzugt dargestellt werden.

Es ist üblich, die thermische Verfahrenstechnik in einzelne Grundverfahren zu unterteilen, wie z. B. das Verdampfen, das Kristallisieren, das Destillieren und Rektifizieren, das Absorbieren, das Extrahieren, das Adsorbieren und das Trocknen. Die Zahl der Grundverfahren ließe sich noch erweitern. Diese Einteilung birgt die Gefahr in sich, dass die Gemeinsamkeiten nicht genügend erkannt werden oder sogar verlorengehen. Dieses Buch betont die Gemeinsamkeiten der Grundlagen und Methoden der Thermischen Verfahrenstechnik. Das Erlernte wird dann auf die einzelnen Prozessschritte angewendet.

Die Basis der verfahrenstechnischen Berechnung sind folgende vier Komplexe:

- Physikalische und chemische Gleichgewichte (hierunter wird das Stoffverhalten im weitesten Sinne verstanden).
- Erhaltungssätze. (Stoff-, Masse-, Teilchenanzahl- und Energieerhaltungssatz; Materie kann nicht verloren gehen, und in einem System ohne chemische Umwandlung bleibt die Stoffmenge eines chemisch einheitlichen Stoffes erhalten. Der Energieerhaltungssatz ist die allgemeine Formulierung der Aussage des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik.)
- Ein- und Mehrphasenströmung (hier könnte man auch vom Erhaltungssatz des Impulses sprechen).
- Die Kinetik der Ausgleichsvorgänge. (Sie gibt darüber Auskunft, wie schnell ein im Ungleichgewicht befindliches System dem Gleichgewichtszustand zustrebt. Hierunter versteht man auch die Wärme- und Stoffübertragung und die Reaktionskinetik.)

Sind die Zusammenhänge der vier genannten Komplexe hinreichend bekannt, so lassen sich ihre Wirkungen bei den Verfahrensschritten in der Prozesstechnik beschreiben. Mit Rücksicht auf Besonderheiten der Grundvorgänge ist es zweckmäßig, die wichtigsten Grundverfahren im Einzelnen noch vorzustellen. Aus diesen Gedankengängen ergibt sich im Wesentlichen die Gliederung dieses Buches. Um allerdings die einzelnen Prozessschritte zu effizienten, ökonomisch und ökolo-

gisch sicher betreibbaren Prozessen zu verknüpfen, braucht es die Methoden der konzeptuellen Prozessentwicklung.

Wo immer die Grundverfahren auf die Produkteigenschaften Einfluss nehmen, wird in diesem Buch darauf eingegangen. Dies trifft insbesondere auf das Kristallisieren und das Trocknen zu. Den Autoren ist durchaus bewusst, dass in der Praxis die rechnergestützte Simulation in der Prozesstechnik intensiv genutzt wird. Dieses Buch legt die Grundlagen für die notwendigen Werkzeuge, welche sich aus den naturwissenschaftlichen Gesetzen und den sich auf das Wesentliche beschränkenden ingenieurwissenschaftlichen Modellvorstellungen ergeben. Das Ziel ist dabei die Modellierung *vom Molekül her*.

Schließlich sei betont, dass die Thermische Verfahrenstechnik schon im chemischen oder biologischem Labor, wo neue Stoffe entstehen, in die vorausdenkende Prozessentwicklung eingebunden werden muss. Denn häufig lassen sich große zu entsorgende Nebenproduktströme, erhebliche interne Stoffrückführungen und schwierig abtrennbare Komponenten (z. B. Azeotropie) vermindern oder verhindern, was zu erheblichen Prozessvereinfachungen und Energieeinsparungen führt. Dieses Ziel ist ebenso wichtig wie die Prozessoptimierung durch effiziente und selektive Katalysatoren und/oder leistungsfähige Enzyme und biologische Organismen (Bakterien, Pilze, Zellen etc.). So bemüht sich beispielsweise die biologische Verfahrenstechnik, Wasserströme zu vermindern. Ein klug durchdachter Prozess ist durch eine Minimierung von Ressourcen (Rohstoffe, Energie etc.) und Abfall (nicht verwertbare Nebenprodukte, Abwärme etc.) gekennzeichnet. Als Ziel ist des Weiteren anzustreben, möglichst alle während der Lebensdauer eines Prozesses sich ergebenden Verbesserungen durch Vorausdenken vorweg zu nehmen, sofern dies heute die hektisch-simultane Prozessentwicklung erlaubt.

1 Phasengleichgewichte

In diesem Kapitel soll möglichst allgemein das Stoffverhalten beschrieben werden.

In vielen Fällen treten in verfahrenstechnischen Apparaten und Anlagen zwei Phasen auf. Denn das Prinzip der thermischen Trennung beruht häufig darauf, eine oder mehrere Komponenten aus einer Phase in eine andere zu überführen. Eine Phase ist die Gesamtheit derjenigen Gebiete, wo sich Stoffeigenschaften entweder überhaupt nicht oder nur stetig, keinesfalls aber sprungartig ändern. Dabei kommt es nicht darauf an, ob die Gebiete räumlich untereinander zusammenhängen oder nicht (kontinuierliche und disperse Phase).

Eine Phase kann aus einem oder mehreren chemisch einheitlichen Stoffen bestehen, welche Komponenten genannt werden. In einem System können sich eine Phase (Gas, Flüssigkeit oder Feststoff) oder auch zwei (Flüssigkeit/Gas, Fluid/Feststoff, Flüssigkeit/Flüssigkeit) oder mehrere befinden (z. B. befinden sich in einem Verdampfungskristallisator eine feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase).

Das Anliegen dieses Kapitels ist die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen zwei Phasen. Die *Gibbssche Phasenregel* gibt an, wie viele Freiheitsgrade f festgelegt werden müssen, damit ein mehrkomponentiges und mehrphasiges System eindeutig beschrieben ist:

$$f = k - p + 2 . \quad (1.0-1)$$

Hierin ist k die Zahl der Komponenten und p die Zahl der Phasen. Handelt es sich z. B. um flüssiges Wasser, so ist $f = 2$, denn durch die Angabe eines Druckes und einer Temperatur ist der Zustand des Wassers eindeutig beschrieben. Handelt es sich dagegen um einen Nassdampf, also um ein System Flüssigkeit/Gas, so genügt eine Angabe z. B. des Druckes; die Siedetemperatur liegt dann fest. Am Tripelpunkt existieren drei miteinander im Gleichgewicht befindliche Phasen, und zwar eine feste, eine flüssige und eine dampfförmige. Das System ist an diesem Punkt eindeutig festgelegt. Hat man es mit einem Zweikomponentensystem oder einer binären Mischung zu tun, so erhöht sich der Freiheitsgrad jeweils um 1. Es ist also eine weitere Angabe erforderlich, z. B. die Konzentration, um das System eindeutig zu beschreiben.

1.1 Flüssigkeit/Gas-Systeme

In diesem Kapitel werden wichtige thermodynamische Grundlagen vorgestellt, die auch auf die anderen Phasen-Systeme angewendet werden können.

1.1.1 Verhalten reiner Stoffe

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes basiert auf den Hauptsätzen der Thermodynamik. Der Energieerhaltungssatz ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik. Er lautet für ein ruhendes, geschlossenes System mit der über die Systemgrenzen übertragenen Wärme dq und Arbeit dw

$$du = dq + dw. \quad (1.1-1)$$

Wenn keine Reibungsarbeit auftritt und nur Volumenänderungsarbeit reversibel übertragen wird, erhält man für den 1. Hauptsatz

$$du = dq - p \cdot dv^1. \quad (1.1-2)$$

Die einem System zugeführte Wärmemenge dq erhöht also die innere Energie u um den Betrag du oder wird bei konstantem u in Volumenänderungsarbeit $p \cdot dv$ verwandelt.

Mit der Definition der Enthalpie

$$h = u + p \cdot v \quad (1.1-3)$$

erhält man

$$dh = du + p \cdot dv + v \cdot dp. \quad (1.1-4)$$

Hierin wird die Größe $v \cdot dp$ als Technische Arbeit bezeichnet. Die innere Energie eines Systems entspricht der Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle und hängt nur von der Temperatur des Systems ab.

$$du = \left(\frac{du}{dT} \right) \cdot dT = c_v \cdot dT \quad (1.1-5)$$

Entsprechend obiger Gleichungen ist die Wärmekapazität c_v so zu bestimmen, dass bei einer Änderung um dT nicht auch Arbeit dW übertragen wird. Das Volumen V muss also konstant gehalten werden:

¹ Die Gleichungen hier und im Folgenden sind für spezifische, also auf die Masse bezogene Größen formuliert, ohne dass im erläuterten Text jeweils darauf hingewiesen wird.

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v . \quad (1.1-6)$$

Analog ist

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-7)$$

und ist bei konstantem Druck zu messen.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik besitzt jedes System eine extensive Zustandsgröße Entropie S , die sich durch Wärme- und Stofftransport über die Systemgrenze, sowie über irreversible Zustandsänderungen im System verändert. Die mit der Wärme dQ über die Systemgrenze transportierte Entropie dS ist $dS = dQ/T$. Handelt es sich um ein adiabates System, ist also $dq = 0$, so bleibt im Falle einer reversiblen Zustandsänderung die Entropie des Systems konstant.

In der Thermodynamik hat es sich als zweckmäßig erwiesen, neben der inneren Energie u und der Enthalpie h noch die freie innere Energie f gemäß

$$f = u - T \cdot s = \int c_v \cdot dT - T \cdot s \quad (1.1-8)$$

und die freie Enthalpie

$$g = h - T \cdot s = \int c_p \cdot dT - T \cdot s \quad (1.1-9)$$

einzuführen. Diese Gleichung lautet in differentieller Form

$$dg = dh - T \cdot ds - s \cdot dT. \quad (1.1-10)$$

Mit $dq = T \cdot ds$ erhält man für reversible Vorgänge schließlich die *Gibbssche Fundamentalgleichung*

$$dg = v \cdot dp - s \cdot dT. \quad (1.1-11)$$

Dies ist eine wesentliche Gleichung für alle thermodynamischen Gleichgewichte, da sie die im System messbaren Größen dp und dT enthält.

1.1.1.1 Dampfdruck

Die Dampfdruckkurve liefert eine wichtige Aussage über das Verhalten reiner Stoffe. In Abb. 1.1-1 ist der Dampfdruck von Wasser, Benzol und Naphthalin abhängig von der Temperatur dargestellt. Die Dampfdruckkurve hat am Tripelpunkt TP einen Knick und endet am kritischen Punkt KP .

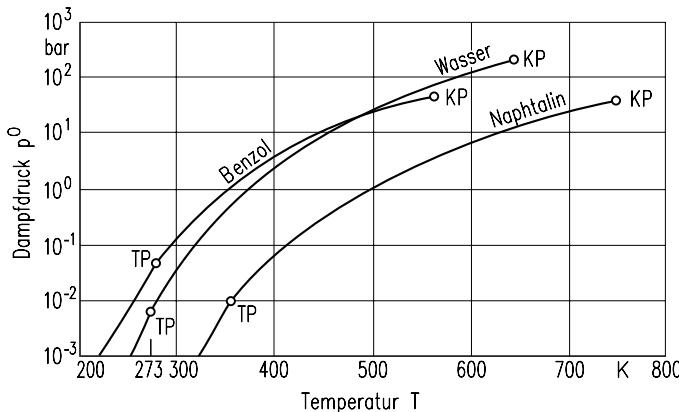


Abb. 1.1-1: Dampfdruckkurven einiger Stoffe.

Der sich im Gleichgewicht in der Dampfphase eines abgeschlossenen zweiphasigen (L/G) Einkomponentensystems bei gegebener Temperatur einstellende Druck wird als Dampfdruck p^0 bezeichnet. Die irreversiblen Austauschvorgänge innerhalb eines abgeschlossenen, heterogenen (mehrphasigen) Systems kommen dann zum Erliegen, wenn die Entropie des Gesamtsystems maximal geworden ist. Es kann gezeigt werden, dass diese Bedingung dann erfüllt ist, wenn am Beispiel eines zweiphasigen, einkomponentigen Systems aus Flüssigkeit (L) und Dampf (G) Folgendes gilt:

$$T_L = T_G = T \quad (1.1-12)$$

$$p_L = p_G = p^0 \quad (1.1-13)$$

$$g_L(T, p) = g_G(T, p) \text{ oder } dg_L(T, p) = dg_G(T, p). \quad (1.1-14)$$

Der sich in diesem Fall im Gleichgewicht einstellende Druck wird als Dampfdruck p^0 (der reinen Komponente) bezeichnet. Damit folgt aus der *Gibbsschen Fundamentalgleichung*, die auch für jede Phase an sich gilt

$$(v_G - v_L) \cdot dp^0 = (s_G - s_L) \cdot dT. \quad (1.1-15)$$

Bei genügend großem Abstand vom kritischen Punkt ($T \ll T_c$, und $p^0 \ll p_c^0$) gilt $v_L \ll v_G$ und weiterhin unter Berücksichtigung des *Gesetzes idealer Gase*

$$v_G = \frac{R \cdot T}{p^0}. \quad (1.1-16)$$

Somit ergibt sich schließlich die *Gleichung nach Clausius-Clapeyron*

$$R \cdot T \cdot \frac{dp^0}{p^0} = (s_G - s_L) \cdot dT. \quad (1.1-17)$$

Um im System einen Stoff bei $p = \text{const.}$ zu verdampfen, ist eine Wärmemenge dq zuzuführen, die als spezifische Verdampfungsenthalpie Δh_{LG} bezeichnet wird. Somit ist $\Delta h_{LG} = (s_G - s_L) \cdot T$, und man erhält

$$\frac{dp^0}{p^0} = \frac{1}{R} \cdot \Delta h_{LG} \cdot \left(\frac{dT}{T^2} \right) = -\frac{1}{R} \cdot \Delta h_{LG} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1.1-18)$$

oder

$$\Delta h_{LG} = -R \cdot \frac{d(\ln p^0)}{d(1/T)} \quad (1.1-19)$$

oder integriert

$$\ln p^0 = -\frac{\Delta h_{LG}}{R \cdot T} + \text{const.} \quad (1.1-20)$$

Unterhalb des Tripelpunktes ergibt sich

$$\ln p^0 = -\frac{\Delta h_{SG}}{R \cdot T} + \text{const}', \quad (1.1-21)$$

worin Δh_{SG} die Sublimationsenthalpie darstellt. Die letzten Gleichungen liefern einfache Dampfdruckbeziehungen für kleine Temperaturbereiche, in denen sich Δh_{LG} bzw. Δh_{SG} nicht erheblich ändert:

$$\ln p^0 = \frac{A}{T} + B. \quad (1.1-22)$$

Die *Antoine-Gleichung* ergibt für größere Temperaturbereiche bessere Ergebnisse:

$$\ln p^0 = \frac{A'}{T + C'} + B'. \quad (1.1-23)$$

Zu einem einfachen Dampfdruckdiagramm mit einer ausgezeichneten Extrapolationsmöglichkeit kommt man, wenn der Logarithmus des Dampfdruckes abhängig von einem verzerrten Temperaturmaßstab aufgetragen wird. Ein solches Diagramm ist in Abb. 1.1-2 dargestellt. Man erhält diesen verzerrten Temperaturmaßstab, wenn der Dampfdruck logarithmisch aufgetragen wird und die Siedetemperaturen dieses Stoffes als zweite Skala eingetragen werden. Der verzerrte Temperaturmaßstab $1/\tau$ gehorcht der Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T} + 2,6726 \times 10^{-3} \log T - 0,8625 \times 10^{-6} T - 7,9151 \times 10^{-3}. \quad (1.1-24)$$

Hierin ist die absolute Temperatur T in Kelvin einzusetzen.

In dem in Abb. 1.1-2 gezeigten *Dampfdruckdiagramm nach Hoffmann und Florin* wird die Dampfdruckkurve durch zwei Geraden dargestellt, wovon sich die erste bis zum Tripelpunkt und die zweite sich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt erstreckt. Am Tripelpunkt besitzt die Dampfdruckkurve einen Knick. Dies bedeutet, dass sich die Sublimationsenthalpie an diesem Punkt unstetig auf die Verdampfungsenthalpie verringert. Dieser Sachverhalt folgt auch aus der Aussage, dass die Phasenumwandlungswärme vom Steigungsmaß der Dampfdruckkurve abhängt.

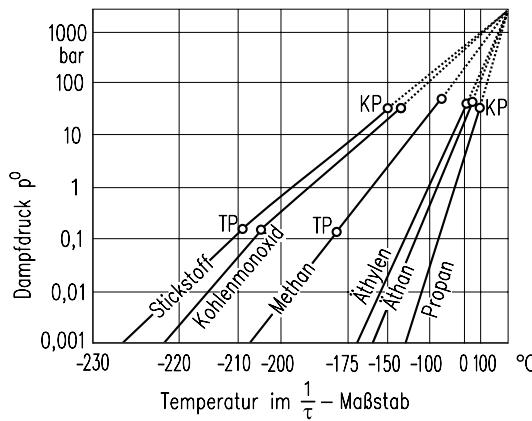


Abb. 1.1-2: Dampfdruck verschiedener Stoffe abhängig von der Temperatur im $1/\tau$ -Maßstab.

Extrapoliert man die Dampfdruckkurven über die kritischen Punkte hinaus, schneiden sich viele Dampfdruckkurven in einem Punkt. Somit stellt das Diagramm eine hervorragende Extrapolationsmöglichkeit für gemessene Dampfdrücke dar.

Wenn die Siedetemperatur und die kritische Temperatur T_c bekannt sind, ist es häufig möglich, die Dampfdruckkurve durch eine Gerade in einem $(\ln p^0 - 1/T_r)$ -Diagramm darzustellen. Reduzierte Größen erhält man, wenn eine Größe durch den Wert am kritischen Punkt geteilt wird, z. B. die reduzierte Temperatur $T_r = T/T_c$, oder der reduzierte Druck $p_r = p/p_c$. In der Literatur werden zahlreiche Möglichkeiten beschrieben, die Siedetemperatur der verschiedensten Stoffe aufgrund der chemischen Struktur abzuschätzen und aus der Siedetemperatur die kritische Temperatur zu ermitteln (Meissner 1949; Ogata und Tsuchida 1957).

Es wurde gezeigt, dass sich die Verdampfungsenthalpie aus der Dampfdruckkurve ermitteln lässt. Eine Abschätzung der Verdampfungswärme gestattet die Trouton-

sche Regel. Die Erfahrung lehrt nämlich, dass die molare Entropieänderung bei der Verdampfung am Siedepunkt für viele Stoffe etwa 80...110 kJ/(kmol · K) beträgt. In Abb. 1.1-3 ist die molare Entropieänderung $\tilde{M} \cdot (s_G - s_L)$ abhängig von der molaren Masse für Wasser und die Homologen verschiedener organischer Verbindungen dargestellt. Je stärker das Dipolmoment der einzelnen Moleküle, um so stärker assoziieren die Moleküle und um so größer ist die molare Entropieänderung. Wasser mit einem besonders starken Dipolmoment hat eine molare Entropieänderung von 109 kJ/(kmol · K). Die Verdampfungswärme nimmt mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt ab und verschwindet am kritischen Punkt. Sie lässt sich mit guter Genauigkeit aus folgender Gleichung für eine beliebige Temperatur T berechnen (Watson 1943; VDI-Wärmeatlas).

$$\Delta h_{LG} = \tilde{M} \cdot (s_G - s_L) \cdot \frac{T_b}{\tilde{M}} \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{0,38} \quad (1.1-25)$$

Hierin ist T_b die Siedetemperatur bei Normaldruck.

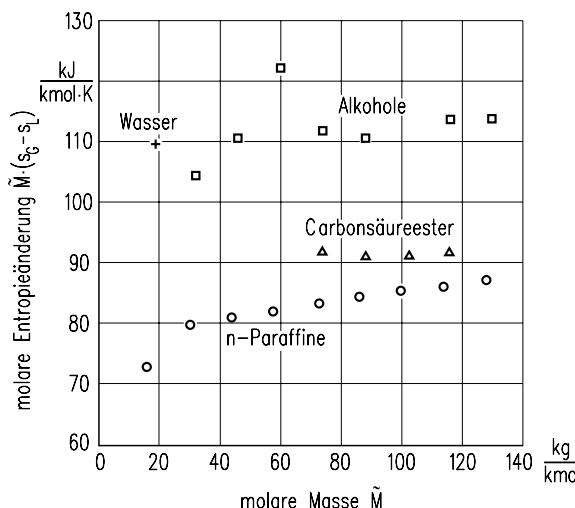


Abb. 1.1-3: Molare Entropieänderung abhängig von der molaren Masse $\tilde{M} \cdot (s_G - s_L)$ für verschiedene Stoffe.

Nach (Thiesen 1923) bietet sich an, die Verdampfungswärme abhängig von der Differenz aus der kritischen Temperatur T_c und der Temperatur T in einem doppelt logarithmischen Netz darzustellen, s. Abb. 1.1-4. Es ergibt sich dann ein geradliniger Verlauf, sofern man sich dem kritischen Punkt nicht zu sehr nähert. Dieses Diagramm zeigt auch, dass sich die Phasenumwandlungswärme am Tripel-

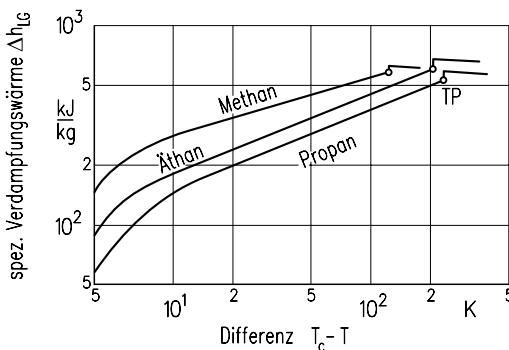


Abb. 1.1-4: Spezifische Verdampfungswärme abhängig von der Differenz $T_c - T$ für einige Stoffe.

punkt sprungartig ändert. Am Tripelpunkt addieren sich die Verdampfungsenthalpie und die Schmelzenthalpie zur Sublimationsenthalpie, also

$$\Delta h_{LG} + \Delta h_{SL} = \Delta h_{SG}. \quad (1.1-26)$$

Die Schmelzenthalpie Δh_{SL} lässt sich nach der *Gleichung von Clausius-Clapeyron* mit Hilfe der Änderung des spezifischen Volumens von v_S nach v_L berechnen:

$$\Delta h_{SL} = (v_L - v_S) \cdot T \cdot \frac{dp^0}{dT}. \quad (1.1-27)$$

Die molare Schmelzentropie $(s_G - s_L) \cdot \tilde{M} = \Delta h_{SL} \cdot \tilde{M}/T$ beträgt nach (Perry und Chilton 1973) etwa 9,2 kJ/(kmol·K) für Metalle, 22 bis 29 kJ/(kmol·K) für anorganische Verbindungen und 38 bis 58 kJ/(kmol·K) für organische Verbindungen.

1.1.1.2 Dampfdruck an stark gekrümmten Flüssigkeitsflächen

Der Dampfdruck an stark gekrümmten konkaven Flüssigkeitsoberflächen ist kleiner und der Dampfdruck an stark gekrümmten konvexen Flüssigkeitsoberflächen größer als an ebenen Flächen. Eine konkave Flüssigkeitsoberfläche liegt z. B. in einer Blase oder auch oben an einer Flüssigkeitssäule in einer Kapillare vor, sofern die Flüssigkeit die Kapillarwandung benetzt. Tropfen besitzen dagegen konvex gekrümmte Flüssigkeitsoberflächen. Beim Verdampfen müssen zunächst winzig kleine Dampfblaschen erzeugt werden, während sich beim Kondensieren erst sehr kleine Tröpfchen bilden müssen.

Der Dampfdruck $(p^0)_r$ an stark gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen mit dem Radius r lässt sich nach der *Gleichung von Gibbs-Thomson* berechnen:

$$\ln \frac{(p^0)_r}{p^0} = \frac{2\sigma}{R \cdot T \cdot \rho_L \cdot r}, \quad (1.1-28)$$

worin die Größe σ die Oberflächenspannung darstellt. Diese Beziehung erhält man, wenn man die isotherme Verdichtungsarbeit einer kleinen Stoffmenge vom Dampfdruck $(p^0)_r$ der gekrümmten Oberfläche auf den Dampfdruck p^0 gleich dem Zuwachs an Oberflächenenergie setzt. Nach dieser Beziehung ist der Logarithmus des Druckverhältnisses der Oberflächenspannung σ direkt und dem Radius umgekehrt proportional. An konvex gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen ist der Radius r positiv, so dass der Druck in diesem Fall größer ist als derjenige an ebenen. Dagegen erhält man für konkave Flächen mit einem negativen Vorzeichen des Krümmungsradius eine Dampfdruckerniedrigung. Die Effekte sind nur dann nennenswert, wenn der Krümmungsradius sehr klein ist.

In Abb. 1.1-5 ist das Verhältnis $(p^0)_r/p^0$ abhängig vom Krümmungsradius r für die Stoffe Methylalkohol, Wasser und Quecksilber dargestellt, welche Oberflächenspannungen von 0,0226, 0,0727 bzw. 0,435 N/m bei 20 °C besitzen. Die Abb. 1.1-5 zeigt, dass der Dampfdruck an gekrümmten Oberflächen für viele organische Stoffe wie auch für Wasser von dem ebener Flüssigkeitsoberflächen um mehr als 1% abweicht, wenn die Blasen und Tropfen einen kleineren Radius als 100 nm haben. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass diese Effekte ganz erheblich sind, wenn die Blase oder der Tropfen nur aus einigen 100 Molekülen besteht. Die *Gleichung von Gibbs-Thomson* wird häufig benutzt, um Siedeverzüge (Überhitzung der Flüssigkeit) sowie Kondensationshemmungen (Unterkühlen des Dampfes) zu erklären. Außerdem gibt sie Aufschluß über ungewöhnliche Sorptionsisothermen von Adsorbentien oder zu trocknenden Gütern mit sehr engen Kapillaren, siehe Kap. 9.

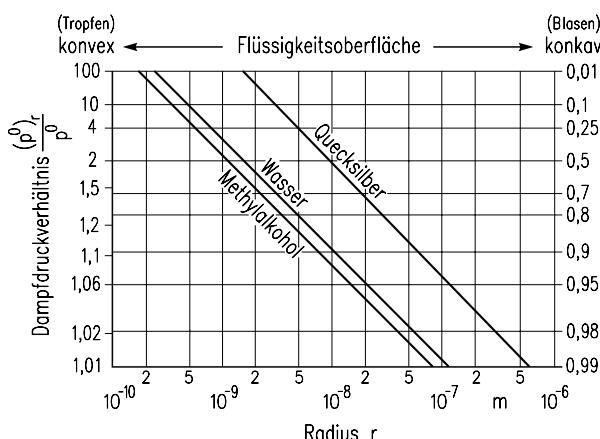


Abb. 1.1-5: Dampfdruckverhältnis abhängig vom Krümmungsradius.

1.1.2 Verhalten von binären Gemischen

In der Verfahrenstechnik hat man es häufig mit Vielstoffgemischen zu tun. Das Verhalten von Vielstoffgemischen unterscheidet sich in der Sache grundsätzlich nicht von Zweistoffgemischen, die natürlich formal und gedanklich leichter zu beschreiben sind. Es ist deshalb zweckmäßig, das Grundsätzliche zunächst am Verhalten binärer Systeme zu erarbeiten. In Kapitel 4 wird dann gezeigt, wie sich die Gleichungen auch auf Vielstoffgemische übertragen lassen.

Ein abgeschlossenes binäres Zweiphasensystem ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Entropie S des Gesamtsystems maximal geworden ist. Im Falle eines Zweiphasensystems aus Flüssigkeit (L) und Dampf (G) gelten die bereits erwähnten Gleichgewichtsbedingungen

$$T_L = T_G = T \quad (1.1-29)$$

$$p_L = p_G = p^0 \quad (1.1-30)$$

$$dg_L(T, p) = dg_G(T, p). \quad (1.1-31)$$

Gleichgewichte lassen sich besonders einfach beschreiben, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt. Solche Lösungen liegen vor, wenn sich in etwa hundert oder mehr Lösungsmittelmolekülen nur ein Molekül des gelösten Stoffes befindet. Das gelöste Molekül ist dann nur den Wechselwirkungsenergien der fremden Lösungsmittelmoleküle ausgesetzt, nicht dagegen den arteigenen. Verdünnte Lösungen liegen also vor, wenn der auf den gelösten Stoff bezogene Molanteil kleiner als etwa 0,01 ist.

Beim Molanteil wird die Stoffmenge einer Komponente auf die gesamte Stoffmenge im System bezogen. Der Massenanteil ist analog definiert, wenn statt Mole Masseneinheiten gewählt werden. Bezieht man die Stoffmenge oder die Masse einer Komponente nicht auf die Gesamtheit aller Komponenten, sondern auf eine oder die Summe mehrerer anderer Komponenten, erhält man Mol- bzw. Massenbeladungen. Tabelle 1.1-1 enthält Definitionen und Umrechnungen.

1.1.2.1 Dampfdruck binärer verdünnter Lösungen

In einem Gas ist jede Gaskomponente aufgrund ihres Partialdruckes bestrebt, den ganzen Raum einzunehmen. Analog haben auch in einem Flüssigkeitsgemisch die gelösten Komponenten das Bestreben, sich im ganzen Flüssigkeitsraum zu verteilen.

Tabelle 1.1-1: *Definitionen und Umrechnung von Konzentrationsmaßen.*

		Auf Masse [kg] bezogen		Auf Stoffmenge [kmol] bezogen	
$M_i = \rho_i V_i$					
Komponenten	2	k	Komponenten	2	k
Gesamtmasse	$M_{ges} = M_a + M_b$	$M_{ges} = \sum_{j=1}^k M_j$	ges. Stoffmenge	$N_{ges} = N_a + N_b$	$N_{ges} = \sum_{j=1}^k N_j$
Massenanteil	$x_a = \frac{M_a}{M_{ges}}$	$x_i = \frac{M_i}{M_{ges}}$	Molanteil	$\tilde{x}_a = \frac{N_a}{N_{ges}}$	$\tilde{x}_i = \frac{N_i}{N_{ges}}$
Beladung	$X_a = \frac{M_a}{M_b}$	$X_a = \frac{M_a}{M_b}$	Molbeladung	$\tilde{X}_a = \frac{N_a}{N_b}$	$\tilde{X}_i = \frac{N_i}{N_{Trägerstoff}}$
Massenanteil x aus Molanteil \tilde{x} und umgekehrt					
	$x_a = \frac{\tilde{x}_i \cdot \tilde{M}_i}{\sum_{j=1}^k (\tilde{x}_j \cdot \tilde{M}_j)}$		$\tilde{x}_a = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{M}_a}{\tilde{M}_b} \cdot \frac{1 - x_a}{x_a}}$		$\tilde{x}_i = \frac{\frac{x_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{x_i}{M_i} \right)}$
Massenbeladung - Massenanteil					
	$X = \frac{x}{1-x}$; $x = \frac{X}{1+X}$		$\tilde{X} = \frac{\tilde{x}}{1-\tilde{x}}$; $\tilde{x} = \frac{\tilde{X}}{1+\tilde{X}}$		

Trennt man zwei Flüssigkeitsgemische unterschiedlicher Zusammensetzung durch eine Membran, die nur für die Komponente a der Gemische (z. B. das Lösungsmittel) durchlässig sei, so strömt diese Komponente durch die Membran, bis ihr chemisches Potential μ_a auf beiden Seiten der Membran ausgeglichen ist. Um diese Strömung zu unterbinden, muss man eine der Strömung entgegengerichtete Druckdifferenz aufbauen. Dieses Phänomen nennt man Osmose.

Für den Fall, dass auf der einen Seite der Membran reines Lösungsmittel a vorliegt und dass sich auf der anderen Seite der Membran eine verdünnte, d. h. ideale Lösung eines Stoffes b im Lösungsmittel a befindet, berechnet sich diese osmotische Druckdifferenz mit Hilfe des *van't Hoff'schen Gesetzes*:

$$p_{osm} = \tilde{c}_b \cdot \tilde{R} \cdot T. \quad (1.1-32)$$

Diese osmotische Druckdifferenz kann durch einen einfachen Versuch sichtbar gemacht werden. Dazu ist in Abb. 1.1-6 eine Schale gezeichnet, welche nur Lösungsmittel enthält. Der in die Flüssigkeit eingetauchte, unten mit der Membran verschlossene Trichter enthält eine Lösung, welche aus Lösungsmittel und gelöster Komponente b besteht. Im stationären Zustand ist der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule oberhalb des Flüssigkeitsspiegel in der Schale gleich der osmotischen Druckdifferenz. Ist die aufgeprägte Druckdifferenz größer als die osmotische Druckdifferenz, so strömt Lösungsmittel aus der Lösung durch die Membran. Man spricht von Umkehrosmose. Die Umkehrosmose wird z. B. angewendet, um aus salzhaltigem Meerwasser oder Abwasser Süßwasser zu gewinnen. Hierbei muss die angewendete Druckdifferenz größer als die osmotische Druckdifferenz sein, damit die Wassermoleküle aus der Lösung durch die Membran dringen. Bei der Meerwasserentsalzung mit einem Salzgehalt von rund 40000 ppm sind etwa 70 bar erforderlich.

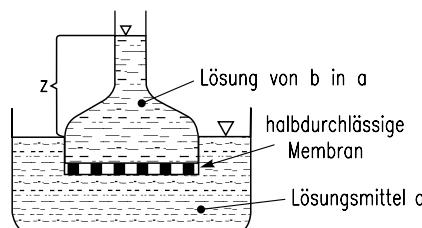


Abb. 1.1-6: Osmotische Zelle mit einer Membran, die nur für das Lösungsmittel durchlässig ist (halbdurchlässige Membran).

Das osmotische Verhalten von verdünnten binären Lösungen kann man sich folgendermaßen zu Nutze machen, um ihren Dampfdruck zu beschreiben: Lösungen besitzen gegenüber dem Lösungsmittel eine Dampfdruckerniedrigung und damit

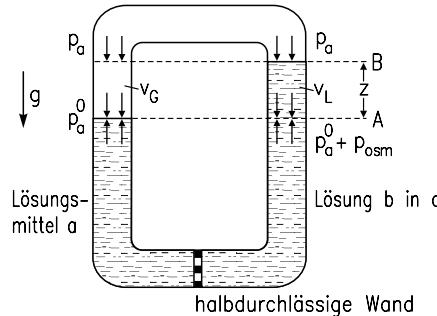


Abb. 1.1-7: Zelle mit halbdurchlässiger Wand zur Bestimmung des osmotischen Druckes.

eine Siedepunkterhöhung, sofern der gelöste Stoff einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzt. Die Dampfdruckerniedrigung lässt sich rechnerisch ermitteln, wenn man die sich einstellenden Drücke in einer isothermen Apparatur gemäß Abb. 1.1-7 beschreibt. Diese Ringapparatur besitzt unten eine halbdurchlässige Wand, welche zwar für das Lösungsmittel (Komponente a) durchlässig ist, nicht jedoch für den gelösten Stoff b . Im linken Schenkel befindet sich Lösungsmittel, im rechten die Lösung mit der Zusammensetzung $\tilde{x}_a = 1 - \tilde{x}_b$. Wegen der osmotischen Druckdifferenz steht die Flüssigkeit im rechten Schenkel um den Betrag z höher als im linken. Der an der Oberfläche der Lösung herrschende Druck p ist gleich dem gesuchten Partialdruck $p_a(\tilde{x}_a)$. An der Oberfläche des Lösungsmittels herrscht dessen Dampfdruck p_a^0 . Wegen des Druckgleichgewichtes muss in der Ebene B links und rechts der gleiche Druck p herrschen. Im linken Schenkel beträgt dieser Druck

$$p = p_a^0 - \frac{z \cdot g}{v_G}. \quad (1.1-33)$$

Im rechten Schenkel dagegen beträgt er

$$p = p_a. \quad (1.1-34)$$

Falls die Dichten von flüssigem Lösungsmittel und Lösung gleich sind, erhält man aus dem Druckgleichgewicht an der Membran den folgenden Zusammenhang zwischen der Steighöhe z und der osmotischen Druckdifferenz p_{osm} :

$$p_a^0 + p_{osm} = p_a + \frac{z \cdot g}{v_L}. \quad (1.1-35)$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man schließlich als Beziehung für die Dampfdruckerniedrigung $p_a^0 - p_a$

$$p_{osm} \cdot v_L = (p_a^0 - p_a) \cdot (v_G - v_L). \quad (1.1-36)$$

Unterstellt man einen großen Abstand vom kritischen Druck, so gilt das *Gesetz idealer Gase*. Außerdem ist das spezifische Volumen der kondensierten Phase v_L erheblich kleiner als das der dampfförmigen v_G . Somit erhält man schließlich für die osmotische Druckdifferenz

$$p_{osm} = \tilde{\rho}_L \cdot \frac{\tilde{R} \cdot T}{p_a^0} \cdot (p_a^0 - p_a). \quad (1.1-37)$$

Mit dem eingangs erwähnten *van't Hoff'schen Gesetz* ergibt sich daraus die folgende Beziehung für die relative Erniedrigung des Dampfdruckes über binären, verdünnten Lösungen (*Raoult-van't Hoff'sches Gesetz*)

$$\frac{p_a^0 - p_a}{p_a^0} = \frac{\tilde{c}_b}{\tilde{\rho}_L} = \tilde{x}_b = 1 - \tilde{x}_a, \quad (1.1-38)$$

worin \tilde{x}_a der Molanteil des Lösungsmittels a und $1 - \tilde{x}_a$ der Molanteil des gelösten Stoffes b ist. Dieses Gesetz sagt aus, dass die relative Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gleich dem Molanteil des gelösten Stoffes ist. Damit besteht die Möglichkeit, Dampfdruckkurven für Lösungen zu berechnen. In Abb. 1.1-8 ist ein Dampfdruckdiagramm dargestellt, welches den Dampfdruck p_a^0 des reinen Lösungsmittels und den Druck p_a einer Lösung enthält. Je größer die Dampfdruckerniedrigung $p_a^0 - p_a$ ist, um so größer ist die Siedepunkterhöhung ΔT_b . Das *Raoult-van't Hoff'sche Gesetz* ist nur gültig, wenn

- der gelöste Stoff einen verschwindend kleinen Dampfdruck hat, denn sonst trägt auch der gelöste Stoff zum Dampfdruck bei,
- die Moleküle nicht in Ionen dissoziert sind.

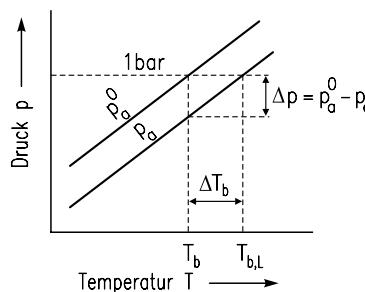


Abb. 1.1-8: Dampfdruck eines reinen Stoffes und einer Lösung abhängig von der Temperatur (T_b , $T_{b,L}$ Siedetemperaturen von Lösungsmittel und Lösung bei 1 bar).

Andernfalls muss man den echten Molanteil entsprechend der wirklichen Teilchenzahl verwenden. Das Gesetz ist deshalb im Allgemeinen nur gültig, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt.

Die Siedepunkterhöhung ΔT_b lässt sich aus der *Beziehung nach Clausius-Clapeyron* berechnen. Man erhält für die molare Ausdampfungs- oder Phasenänderungswärme \tilde{q} (mit der Vereinfachung $T_b \approx T_{b,L} = T$)

$$\tilde{q} = \frac{\tilde{R} \cdot T^2}{p_a} \cdot \frac{dp_a^0}{dT}. \quad (1.1-39)$$

Ersetzt man in dieser Gleichung den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten, so ergibt sich

$$\Delta T_b = \frac{(p_a^0 - p_a)}{p_L} \cdot \frac{\tilde{R} \cdot T^2}{\tilde{q}}. \quad (1.1-40)$$

Unter Berücksichtigung des *Raoult-van't Hoff'schen Gesetzes* erhält man schließlich

$$\Delta T_b = \frac{(1 - \tilde{x}_a)}{\tilde{x}_a} \cdot \frac{\tilde{R} \cdot T^2}{\tilde{q}}. \quad (1.1-41)$$

Die Siedepunkterhöhung hängt damit wiederum vor allem von der Konzentration des gelösten Stoffes ab.

Wenn der gelöste Stoff dissoziiert, ist der echte Molanteil einzusetzen, also die Zahl der Teilchen des gelösten Stoffes bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen. In diesem Fall erhält man für die Siedepunkterhöhung

$$\Delta T_b = i \cdot \frac{(1 - \tilde{x}_a)}{\tilde{x}_a} \cdot \frac{\tilde{R} \cdot T^2}{\tilde{q}}. \quad (1.1-42)$$

Hierin ist mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_a (s. Abschnitt 1.1.4.1)

$$i = 1 + (\gamma_a \cdot m_a - 1) \cdot \alpha \quad (1.1-43)$$

wobei m_a die Zahl der Ionen angibt, die aus einem Molekül a hervorgehen. Die Größe α ist der Anteil der dissozierten Moleküle.

Für starke Elektrolyte ist $\alpha \approx 1$, so dass sich die Gleichung zu

$$i = m_a \cdot \gamma_a \quad (1.1-44)$$

vereinfacht, s. Tabelle 1.1-2. Werte von Aktivitätskoeffizienten findet man z. B. in (D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker).

Tabelle 1.1-2: Angaben über m_a und i einiger Salze für eine Konzentration von $0,1 \text{ mol/kg}_{H_2O}$ und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

	m_a	γ_a	i
NaCl	2	0,786	1,572
KCl	2	0,771	1,542
BaCl ₂	3	0,499	1,497
KOH	2	0,754	1,508
NaOH	2	0,772	1,544

Der aus einer Lösung aufsteigende Dampf besteht nur aus Lösungsmittel, sofern der Dampfdruck des gelösten Stoffes vernachlässigbar klein ist. Mit Rücksicht auf die Siedepunkterhöhung ist dieser Dampf überhitzt, so dass die Ausdampfungswärme größer ist als die Verdampfungswärme beim Systemdruck. Die spezifische Ausdampfungsenthalpie q setzt sich somit aus der Verdampfungsenthalpie beim Systemdruck $p = p_a^0$ und aus der Überhitzungsenthalpie $c_p \cdot \Delta T_b$ zusammen

$$q = (\Delta h_{LG})_{p_a^0} + c_p \cdot \Delta T_b. \quad (1.1-45)$$

Abb. 1.1-9 zeigt den Dampfdruck abhängig vom Molanteil \tilde{x}_a (oben links), von der Temperatur T (oben rechts) sowie ein Temperatur-Entropie-Diagramm für das reine Lösungsmittel. Der überhitzte Dampf der Lösung entspricht dem Zustand in Punkt A mit dem Druck p_a^0 und der Temperatur $T_{b,L} = T_b + \Delta T_b$.

Wird beim Systemdruck p_a^0 (z. B. 1 bar) reines Lösungsmittel verdampft, muss diesem Dampf die Überhitzungsenthalpie zugeführt werden, um zum Punkt A zu gelangen. Diese Überhitzungswärme ist angenähert gleich der Fläche BEFG, welche einer bei isothermer Entspannung von p auf p_a zuzuführenden Wärmemenge entspricht. Damit gilt ungefähr

$$q \approx (\Delta h_{LG})_p + R \cdot T_b \cdot \ln \frac{p}{p_a}. \quad (1.1-46)$$

Die Ableitung dieser zweiten Gleichung ist im oberen Diagramm von Abb. 1.1-9 erläutert.

Mit Hilfe der *Dühringschen Regel* ist es möglich, die Dampfdruckkurve von Lösungen aus den Angaben der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels und

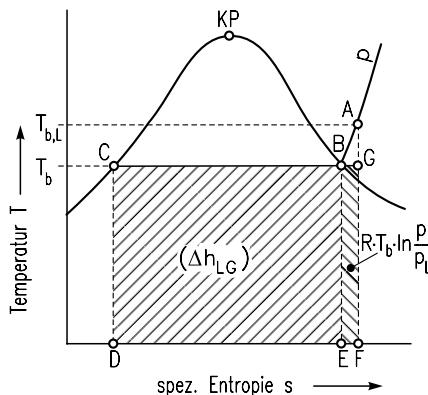
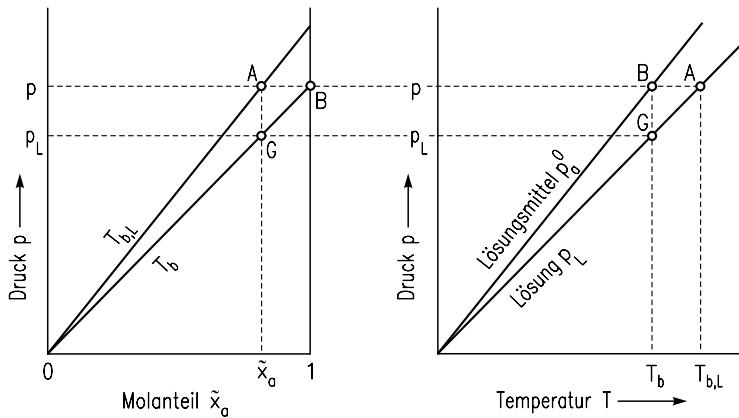


Abb. 1.1-9: Dampfdruck von Lösungen für die Temperaturen T_b und $T_{b,L}$ abhängig vom Molanteil (oben links), Dampfdruck des Lösungsmittels und der Lösung abhängig von der Temperatur (oben rechts) sowie Temperatur-Entropie-Diagramm für das reine Lösungsmittel (unten).

der Siedetemperatur der Lösung zu berechnen. Die Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels lässt sich durch eine Integration der Gleichung nach Clausius-Clapeyron ermitteln (T ist in Abb. 1.1-10 erklärt):

$$\ln p_a^0 = -\frac{\Delta h_{LG}}{R \cdot T} + C_1. \quad (1.1-47)$$

Am Siedepunkt werden der Dampfdruck und die Siedetemperatur durch den Index b gekennzeichnet:

$$\ln p_{b,a}^0 = -\frac{(\Delta h_{LG})_b}{R \cdot T_b} + C_1. \quad (1.1-48)$$

Es gilt für kleine Temperaturbereiche $\Delta h_{LG} \approx (\Delta h_{LG})_b$. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen erhält man

$$\ln p_{b,a}^0 - \ln p_a^0 = \frac{\Delta h_{LG}}{\tilde{R}} \cdot \frac{T_b - T}{T \cdot T_b} \quad (1.1-49)$$

oder schließlich

$$\ln p_{b,a}^0 - \ln p_a^0 = \frac{1}{\tilde{R}} \cdot \frac{\Delta h_{LG} \cdot \tilde{M}}{T_b} \cdot \frac{T_b - T}{T}. \quad (1.1-50)$$

In dieser Gleichung erscheint wiederum die molare Verdampfungsentropie, die gemäß Abb. 1.1-3 für viele Stoffe angenähert einen bestimmten Wert besitzt. Wenn man die gleiche Ableitung für die Lösung durchführt, so ergibt sich

$$\ln p_{b,a} - \ln p_a = \frac{1}{\tilde{R}} \cdot \frac{\Delta h_{LG} \cdot \tilde{M}}{T_b} \cdot \frac{T_{b,L} - T_L}{T_L}. \quad (1.1-51)$$

Die molaren Verdampfungsentropien in den beiden Gleichungen werden einander gleichgesetzt. Man erhält dann die sogenannte *Dühringsche Regel*

$$T_L \approx \frac{T_{b,L} \cdot T}{T_b}. \quad (1.1-52)$$

Diese Beziehung ist häufig recht genau erfüllt, sofern es sich nicht um sehr große Temperaturbereiche handelt. Dies soll beispielhaft an Natriummethylat-Methanol-Lösungen gezeigt werden. In Abb. 1.1-10 ist der Dampfdruck logarithmisch abhän-

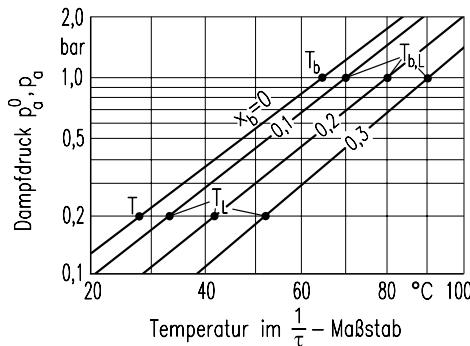


Abb. 1.1-10: Dampfdruck von Methanol sowie von Natriummethylat/Methanol-Lösungen abhängig von der Temperatur.

gig von der Temperatur im $1/\tau$ -Maßstab dargestellt, und zwar für reines Methanol sowie für Natriummethylat-Methanol-Lösungen mit verschiedenen Massenanteilen Natriummethylat. Die im Diagramm enthaltenen Dampfdruckkurven der Lösung wurden experimentell bestimmt. Rechnet man nun die Kurven mit Hilfe der *Dühringschen Regel* nach und geht dabei von der Dampfdruckkurve für reines Methanol und den Siedetemperaturen von methanolischen Natriummethylat-Lösungen aus, stimmen Rechnung und Experiment recht gut überein.

1.1.2.2 Gefrierpunkterniedrigung

Lösungen besitzen gegenüber reinen Lösungsmitteln eine Gefrierpunkterniedrigung ΔT_s , welche sich für verdünnte Lösungen einer nichtflüchtigen Komponente nach einer einfachen Beziehung berechnen lässt. Dabei gehen wir von einem Dampfdruckdiagramm für das Lösungsmittel a gemäß Abb. 1.1-11 aus, welches die Umgebung des Tripelpunktes zeigt. In diesem Punkt besitzt die Dampfdruckkurve einen Knick. Unterhalb der Dampfdruckkurve des Lösungsmittels verläuft diejenige der Lösung.

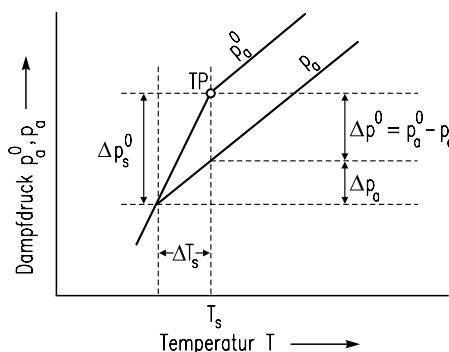


Abb. 1.1-11: Dampfdruck eines reinen Lösungsmittels sowie einer Lösung abhängig von der Temperatur in der Nähe des Tripelpunktes.

Mit den in Abb. 1.1-11 dargestellten Größen ergibt sich

$$\frac{p_a^0 - p_a}{\Delta T_s} = \frac{\Delta p_s^0 - \Delta p_a}{\Delta T_s} \approx \frac{dp_s^0}{dT} - \frac{dp_a}{dT}. \quad (1.1-53)$$

Die Dampfdruckkurve der flüssigen Phase lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\Delta h_{LG} = T_s \cdot (v_G - v_L) \cdot \frac{dp_a}{dT}. \quad (1.1-54)$$

Für die feste Phase erhält man entsprechend

$$\Delta h_{SG} = T_s \cdot (v_G - v_S) \cdot \frac{dp_s^0}{dT}. \quad (1.1-55)$$

Setzt man nun die für die Ableitung des Dampfdruckes nach der Temperatur gefundene Beziehung in die obige Gleichung ein, ergibt sich

$$\frac{p_a^0 - p_a}{\Delta T_s} = \frac{dp_s^0 - dp_a}{dT} = \frac{\Delta h_{SL} \cdot p_a}{R \cdot T_s^2} \text{ mit } \Delta h_{SL} = \Delta h_{SG} - h_{LG}. \quad (1.1-56)$$

In dieser Gleichung wurden Dampfdrücke der festen und der flüssigen Phase einander gleichgesetzt. Schließlich erhält man für die Gefrierpunktterniedrigung

$$\Delta T_s = \frac{p_a^0 - p_a}{p_a} \cdot \frac{R \cdot T_s^2}{\Delta h_{SL}} = \frac{1 - \tilde{x}_a}{\tilde{x}_a} \cdot \frac{R \cdot T_s^2}{\Delta h_{SL}} = \tilde{x}_b \cdot \frac{R \cdot T_s^2}{\Delta h_{SL}}. \quad (1.1-57)$$

Danach ist die Gefrierpunktterniedrigung der relativen Dampfdruckerniedrigung oder der Molbeladung des gelösten Stoffes proportional. Dissoziiert der gelöste Stoff, ist wiederum die Zahl der gebildeten Ionen zu berücksichtigen. Auch hierbei ist wieder vorausgesetzt, dass der gelöste Stoff einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzt und die Lösung verdünnt ist.

1.1.2.3 Das Raoult'sche Gesetz

In vielen Fällen muss auch der Dampfdruck des gelösten Stoffes berücksichtigt werden. Dies soll an den in Abb. 1.1-12 enthaltenen Diagrammen verdeutlicht werden. Im linken Diagramm wird der Fall beschrieben, dass der gelöste Stoff einen

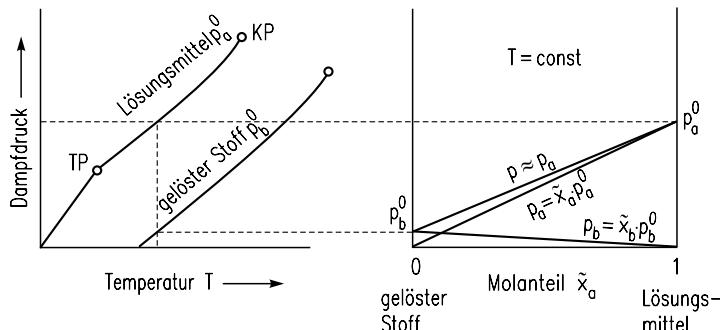


Abb. 1.1-12: Dampfdruck eines Lösungsmittels sowie eines gelösten Stoffes abhängig von der Temperatur (links) und der Partialdruck p_a abhängig vom Molanteil bei konstanter Temperatur (rechts, Raoult-van't Hoff'sches Gesetz für $p_b^0 \ll p_a^0$).

erheblich kleineren Dampfdruck besitzt als das Lösungsmittel. Im Diagramm rechts daneben sind die Partialdrücke abhängig vom Molanteil des Lösungsmittels dargestellt. Die Gerade gemäß der Beziehung

$$p_a = \tilde{x}_a \cdot p_a^0 \quad (1.1-58)$$

stellt das *Raoult'sche Gesetz* für das Lösungsmittel dar. Dieses Gesetz ist auch auf den gelösten Stoff anzuwenden:

$$p_b = \tilde{x}_a \cdot p_b^0 = (1 - \tilde{x}_a) \cdot p_b^0. \quad (1.1-59)$$

Die Partialdrücke p_a und p_b der beiden Komponenten addieren sich zum Gesamtdruck p :

$$p_a + p_b = p. \quad (1.1-60)$$

Aus dem Diagramm rechts geht hervor, dass sich der Teildampfdruck des Lösungsmittels und der Gesamtdruck nur unwesentlich unterscheiden. Wenn es möglich ist, den Dampfdruck und damit auch den Teildampfdruck des gelösten Stoffes zu vernachlässigen, spricht man vom *Raoult-van't Hoff'schen Gesetz*.

Besitzen das Lösungsmittel und der gelöste Stoff Dampfdrücke in der gleichen Größenordnung, so ist diese Vereinfachung nicht mehr zulässig. Das *Raoult'sche Gesetz* ist dann für beide Komponenten zu formulieren. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.1-13 erläutert. Das linke Diagramm enthält die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten, welche wiederum durch die Indizes a und b gekennzeichnet sind. Es ist nun nicht mehr sinnvoll, vom Lösungsmittel und gelösten Stoff, sondern allgemein vom leichter und vom schwerer siedenden Stoff zu sprechen.

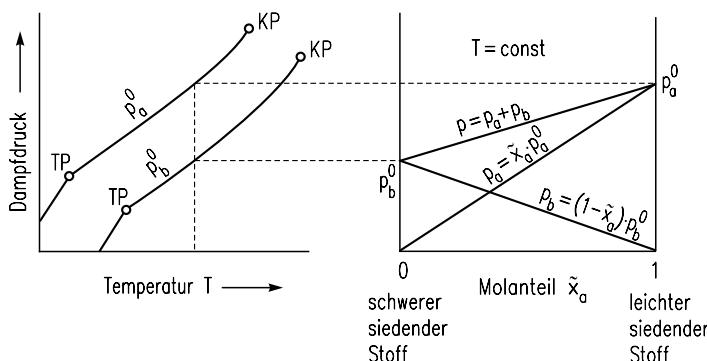


Abb. 1.1-13: Dampfdruck zweier Stoffe abhängig von der Temperatur (links) sowie die Größen p , p_a und p_b abhängig vom Molanteil bei konstanter Temperatur (rechts, Raoult'sches Gesetz).

Rechts im Bild sind die Partialdrücke p_a und p_b und der Gesamtdruck p abhängig vom Molanteil der leichter siedenden Komponente dargestellt. Die rechts im Diagramm eingetragenen Geraden repräsentieren die Partialdrücke und den Gesamtdruck und sind für eine bestimmte Temperatur gültig. Im Falle höherer Temperaturen erhält man entsprechend steilere Geraden für die Partialdrücke.

Das *Raoult'sche Gesetz* ist eine wichtige Beziehung für Lösungen, welche durch Destillieren und Rektifizieren getrennt werden sollen. Hierunter werden Trennvorgänge der Komponenten eines siedenden Gemisches verstanden, s. Kap. 4.

1.1.2.4 Das Henrysche Gesetz

Es ist noch der Fall zu behandeln, dass eine Komponente im Lösungsmittel gelöst ist, die einen wesentlich höheren Dampfdruck hat als das Lösungsmittel. Diese Komponente, im Allgemeinen ein Gas, kann auch im überkritischen Zustand vorliegen. Dieser Fall ist in Abb. 1.1-14 dargestellt. Die gasförmige, leichter siedende Komponente liegt bei der betrachteten Temperatur überkritisch vor, so dass sich der Dampfdruck nicht angeben lässt. Würde man die Dampfdruckkurve bis zu dieser Temperatur verlängern, so hätte man einen Bezugsdampfdruck $p_a^{0'}$. Rechts im Diagramm sind wiederum die Partialdrücke abhängig vom Molanteil der leichter siedenden Komponente, also des Gases, dargestellt. Das *Raoult'sche Gesetz* für die leichter siedende Komponente würde dann lauten

$$p_a = \tilde{x}_a \cdot p_a^{0'}. \quad (1.1-61)$$

Es wird nun unterstellt, dass der Dampfdruck der anderen Komponente erheblich kleiner als der fiktive Dampfdruck $p_a^{0'}$ des überkritischen Gases ist. Auch in diesem Fall addieren sich die Partialdrücke der beiden Komponenten zum Gesamt-

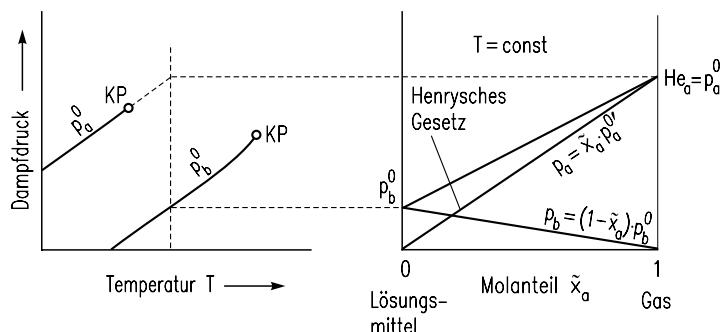


Abb. 1.1-14: Dampfdruck eines gelösten Gases sowie eines Lösungsmittels abhängig von der Temperatur (links), Partialdrücke abhängig vom Molanteil für eine bestimmte Temperatur (rechts, Henrysches Gesetz).

druck, welcher jedoch weitgehend mit dem Partialdruck der gasförmigen, leichter siedenden Komponente identisch ist, da es zulässig sein möge, den Partialdruck der schwerer siedenden, flüssigen Komponente zu vernachlässigen. Da die Verlängerung des Dampfdruckes der gasförmigen leichter siedenden Komponente bis zur Temperatur T physikalisch gesehen keinen Sinn hat, ist der *Henry-Druck* $He_a = p_a^0$ ein fiktiver Druck. Mit diesem Druck erhält man das *Henrysche Gesetz* für die Komponente a :

$$p_a = \tilde{x}_a \cdot He_a. \quad (1.1-62)$$

Dieses Gesetz sagt aus, dass der Partialdruck eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases seinem Molanteil in der Flüssigkeit proportional ist. Es ist für kleine Molanteile, also für verdünnte Lösungen recht gut erfüllt. Der Druck He_a ist sehr stark von der Temperatur abhängig.

Das *Henrysche Gesetz* ist zur Beschreibung von Vorgängen bei der Ab- und Desorption von Gasen in Flüssigkeiten recht bedeutsam. Vom Absorbieren spricht man, wenn der Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit größer ist als der Gleichgewichtsdruck und deshalb Gas in der Flüssigkeit gelöst wird. Desorbieren ist der umgekehrte Vorgang, also das Entfernen von Gas aus der Flüssigkeit, s. Kap. 4.

1.1.3 Verhalten idealer Gemische

Das Verhalten idealer Zweistoffgemische lässt sich beschreiben, wenn das *Raoult-sche Gesetz* auf beide Komponenten anwendbar ist:

$$p_a = \tilde{x}_a \cdot p_a^0 \text{ und } p_b = (1 - \tilde{x}_a) \cdot p_b^0. \quad (1.1-63)$$

Es gibt eine Reihe von Gemischen, bei denen dieses ideale Verhalten vorliegt. Hierzu zählen insbesondere Gemische von sehr kleinen, unpolaren Molekülen wie Stickstoff, Sauerstoff und Argon als Bestandteile der Luft sowie von Wasserstoff und Methan. Auch Gemische mit etwa gleich großen unpolaren Molekülen verhalten sich ideal, z. B. Benzol, Toluol sowie auch n-Butan und i-Butan. Weiterhin gehorchen Mischungen aus aufeinanderfolgenden Stoffen in einer homologen Reihe weitgehend dem *Raoultschen Gesetz*, z. B. Methanol, Äthanol.

Nach dem *Daltonschen Gesetz* ist der Partialdruck einer Komponente dem Molanteil \tilde{y}_a^* im Gas und dem Gesamtdruck p proportional. Es ergibt sich somit

$$p_a = \tilde{y}_a^* \cdot p \text{ und } p_b = (1 - \tilde{y}_a^*) \cdot p. \quad (1.1-64)$$

Eine Kombination dieser Gleichungen führt schließlich zu der Beziehung für das thermodynamische Gleichgewicht eines Zweistoffgemisches:

$$\tilde{y}_a^* = \frac{p_a}{p_a + p_b} = \frac{\tilde{x}_a \cdot p_a^0}{\tilde{x}_a \cdot p_a^0 + (1 - \tilde{x}_a) \cdot p_b^0}. \quad (1.1-65)$$

Diese Gleichung gilt bei idealem Flüssigkeits- und Dampfverhalten. Eine Flüssigkeit verhält sich ideal, wenn das *Raoult'sche Gesetz* für beide Komponenten über dem ganzen Konzentrationsbereich erfüllt ist. Ein ideales Verhalten des Dampfes liegt vor, wenn alle Drücke, verglichen mit den jeweiligen kritischen Drücken klein sind. Eine Kombination dieser Gleichungen liefert den Zusammenhang zwischen dem Molanteil \tilde{y}_a^* in der Gasphase und dem Gesamtdruck p :

$$p = \frac{p_b^0}{1 - \frac{p_a^0 - p_b^0}{p_a^0} \cdot \tilde{y}_a^*}. \quad (1.1-66)$$

Abb. 1.1-15 zeigt den Verlauf der Partialdrücke und des Gesamtdrucks abhängig vom Molanteil \tilde{x}_a in der Flüssigkeit für das System Benzol/Toluol bei der Temperatur $\vartheta = 100^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist der Gesamtdruck p abhängig vom Molanteil \tilde{y}_a^* in der Gasphase dargestellt.

Für einen bestimmten Gesamtdruck lässt sich nun der Molanteil \tilde{y}_a^* in der Gasphase abhängig vom Molanteil \tilde{x}_a in der flüssigen Phase nach der vorletzten Gleichung berechnen und in einem entsprechenden Gleichgewichtsdiagramm darstellen, s. Abb. 1.1-16. Dieses Diagramm zeigt, dass die Gasphase immer reichhaltiger an leichter siedender Komponente ist als die flüssige Phase. Das Verhältnis der Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten wird als relative Flüchtigkeit α bezeichnet:

$$\alpha = \frac{p_a^0}{p_b^0}. \quad (1.1-67)$$

Diese Größe hängt für viele ideale Zweistoffgemische nur wenig von der Temperatur ab. Gleichung (1.1-65) lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$\tilde{y}_a^* = \frac{\alpha \cdot \tilde{x}_a}{1 + (\alpha - 1) \cdot \tilde{x}_a}. \quad (1.1-68)$$

Wenn die relative Flüchtigkeit nicht konstant ist, rechnet man häufig mit dem geometrischen Mittelwert bei verschiedenen Temperaturen.

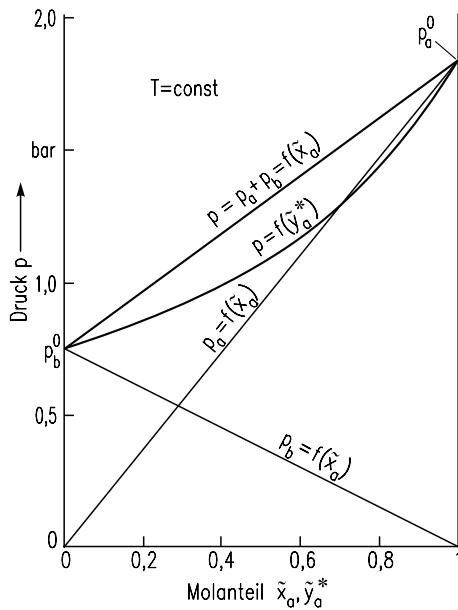


Abb. 1.1-15: Partialdrücke und Gesamtdruck abhängig vom Molanteil der Flüssigkeit bzw. des Dampfes für eine konstante Temperatur.

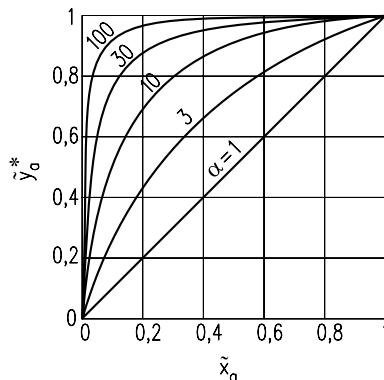


Abb. 1.1-16: Molanteil des Dampfes abhängig vom Molanteil der Flüssigkeit für verschiedene ideale Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur mit der relativen Flüchtigkeit α als Parameter.

Die Abb. 1.1-17 zeigt den Verlauf der Siedetemperatur abhängig vom Molanteil \tilde{x}_a in der flüssigen Phase. Diese Kurve wird Siedelinie genannt. Kühl man einen überhitzten Dampf mit dem Molanteil \tilde{y}_a ab, beginnt er bei einer bestimmten Temperatur zu kondensieren. Die Verbindungsgeraden aller Kondensationstemperaturen heißt Taulinie. Das Diagramm gilt für einen konstanten Gesamtdruck p , den man

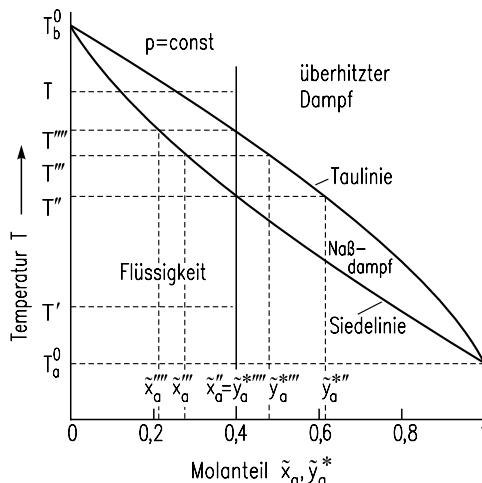


Abb. 1.1-17: Sättigungstemperatur abhängig vom Molanteil in der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase bei konstantem Druck.

z. B. dadurch erreichen kann, dass ein gewichtsbelasteter Kolben ein zylindrisches Gefäß abschließt. Zunächst möge sich in dem Gefäß nur Flüssigkeit mit der Zusammensetzung $\tilde{x}_a = 0,4$ befinden. Wird diese Flüssigkeit erwärmt, so fängt sie bei der Temperatur T'' auf der Siedelinie an zu sieden. Die erste kleine Dampfblase, welche sich bildet, hat die Zusammensetzung \tilde{y}_a^{**} . Führt man weiter Wärme zu, so dass sich die siedende Flüssigkeit auf die Temperatur T''' erwärmt hat, ist die Flüssigkeit an leichter siedender Komponente verarmt. Sie besitzt dann nur noch die Zusammensetzung \tilde{x}_a''' , während der Dampf den Molanteil \tilde{y}_a^{***} aufweist. Bei der Temperatur T'''' ist schließlich die ganze Flüssigkeit nahezu vollständig verdampft, und das letzte zurückgebliebene Tröpfchen besitzt den Molanteil \tilde{x}_a'''' . Bei weiterer Wärmezufuhr wird der Dampf überhitzt und besitzt natürlich den gleichen Molanteil wie die ursprünglich vorhandene Flüssigkeit. Bei Vorhandensein von Gleichgewicht müssen die Temperaturen in beiden Phasen gleich sein. Deshalb lässt sich aufgrund des Verlaufs von Siede- und Taulinie zu jeder Flüssigkeitszusammensetzung \tilde{x}_a sofort die zugehörige Gleichgewichtsdampfkonzentration \tilde{y}_a^* angeben. Abb. 1.1-18 enthält ein Siedediagramm und ein dazu entsprechendes Gleichgewichtsdiagramm für einen bestimmten Gesamtdruck p .

Es ist manchmal erforderlich, den Molanteil eines Zweistoffgemisches anzugeben, von welchem unbekannt ist, ob es flüssig oder dampfförmig oder teils flüssig oder dampfförmig vorliegt. In diesem Fall soll der Molanteil mit \tilde{z}_a bezeichnet werden. Dieser Molanteil gibt also die Zahl der Mole der leichter siedenden Komponente in beiden Phasen, bezogen auf die Gesamtzahl der Mole an. Beim Verdampfen müssen sich nun die Zahl der Mole der leichter siedenden Komponente der Flüssigkeit

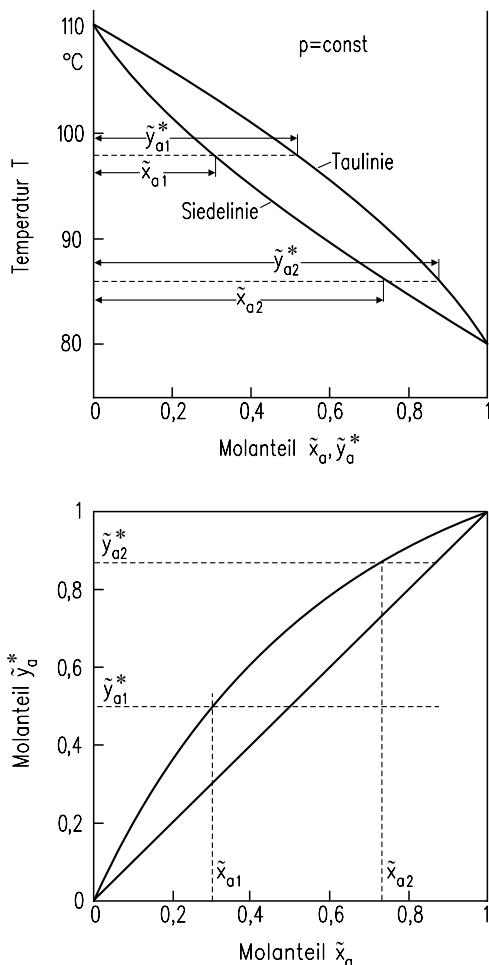


Abb. 1.1-18: Sättigungstemperatur abhängig vom Molanteil bei konstantem Druck (oben) und Molanteil in der Dampfphase abhängig vom Molanteil in der flüssigen Phase für einen konstanten Druck.

und die Zahl dieser Komponente im Dampf stets zur Gesamtzahl der Mole der leichter siedenden Komponente in beiden Phasen addieren. Es gilt also mit dem Molanteil \tilde{z}_a über beide Phasen

$$L \cdot \tilde{x}_a + G \cdot \tilde{y}_a^* = (L + G) \cdot \tilde{z}_a \quad (1.1-69)$$

oder

$$G \cdot (\tilde{y}_a^* - \tilde{z}_a) = L \cdot (\tilde{z}_a - \tilde{x}_a) \text{ oder } G \cdot b = L \cdot a. \quad (1.1-70)$$

Diese Gleichung lässt sich sehr anschaulich im Siedediagramm eines Zweistoffgemisches darstellen, s. Abb. 1.1-19. Ist die Gesamtzusammensetzung \tilde{z}_a der beiden Phasen bekannt, kann man sofort das Verhältnis L/G der Flüssigkeits- zur Dampfmenge angeben. Fasst man die Molmengen des Gases und der Flüssigkeit als Gewichte im Sinne der Mechanik auf, lässt sich die letzte Gleichung auch als „*Hebelgesetz*“ beschreiben. Es ist in vielen Diagrammen erfolgreich anzuwenden und in Abb. 1.1-19 rechts veranschaulicht. Letzten Endes ist es nichts anderes als der Erhaltungssatz für den leichter siedenden Stoff sowie für die Masse ($L + G$).

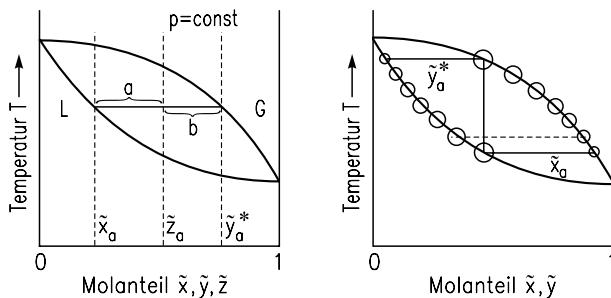


Abb. 1.1-19: Siedelinse eines binären Gemisches (links), Siedelinse mit Anwendung des Hebelgesetzes (rechts).

Es ist üblich, folgende Gleichgewichtskonstante K_a zu verwenden:

$$K_a = \frac{\tilde{y}_a^*}{\tilde{x}}. \quad (1.1-71)$$

Sind das *Raoult'sche* und das *Daltonsche Gesetz* gültig, erhält man

$$K_a = \frac{p_a^0}{p}. \quad (1.1-72)$$

Eine Kombination der letzten Gleichungen ergibt

$$\tilde{x}_a = \frac{\frac{L}{G} + 1}{\frac{L}{G} + K_a} \tilde{z}_a \quad \text{oder} \quad \tilde{y}_a^* = \frac{\tilde{z}_a \left(1 + \frac{L}{G}\right)}{1 + \frac{L}{G \cdot K_a}}. \quad (1.1-73)$$

Wenn z. B. die Größen \tilde{z}_a , K_a und das Verhältnis L/G vorgegeben sind, so lassen sich die Konzentrationen \tilde{x}_a oder \tilde{y}_a^* berechnen. Dabei kann es sich auch um Massen- oder Molströme \dot{L} und \dot{G} handeln.

Die Gesetze für binäre Gemische lassen sich nun auch auf ideale Vielstoffgemische anwenden. Die Molanteile in der Flüssigkeit und im Dampf müssen sich zu 1 ergänzen, und die Summe der Partialdrücke muss gleich dem Gesamtdruck sein. Hieraus ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_a + \tilde{x}_b + \tilde{x}_c + \dots \tilde{x}_k &= 1 \text{ oder } \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i = 1 \\ \tilde{y}_a + \tilde{y}_b + \tilde{y}_c + \dots \tilde{y}_k &= 1 \text{ oder } \sum_{i=1}^k \tilde{y}_i = 1 \\ p_a + p_b + p_c + \dots p_k &= 1 \text{ oder } \sum_{i=1}^k p_i = p. \end{aligned} \quad (1.1-74)$$

Das *Raoult'sche* und das *Dalton'sche Gesetz* liefern die Gleichungen:

$$\begin{aligned} p_a &= \tilde{x}_a \cdot p_a^0 = \tilde{y}_a^* \cdot p \\ p_b &= \tilde{x}_b \cdot p_b^0 = \tilde{y}_b^* \cdot p \\ p_c &= \tilde{x}_c \cdot p_c^0 = \tilde{y}_c^* \cdot p \\ &\dots \\ p_k &= \tilde{x}_k \cdot p_k^0 = \tilde{y}_k^* \cdot p. \end{aligned} \quad (1.1-75)$$

Ein flüssiges Vielstoffgemisch beginnt zu verdampfen, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{\tilde{x}_a \cdot p_a^0}{p} + \frac{\tilde{x}_b \cdot p_b^0}{p} + \frac{\tilde{x}_c \cdot p_c^0}{p} + \dots + \frac{\tilde{x}_k \cdot p_k^0}{p} = 1 \text{ oder} \quad (1.1-76)$$

$$\frac{1}{p} \cdot \sum (\tilde{x}_i \cdot p_i^0) \text{ bzw. } \sum (K_i \cdot \tilde{x}_i) = 1. \quad (1.1-77)$$

Ein dampfförmiges Vielstoffgemisch beginnt zu kondensieren, wenn folgende Beziehung erfüllt ist:

$$\frac{\tilde{y}_a^* \cdot p_a^0}{p_a^0} + \frac{\tilde{y}_b^* \cdot p_b^0}{p_b^0} + \frac{\tilde{y}_c^* \cdot p_c^0}{p_c^0} + \dots + \frac{\tilde{y}_k^* \cdot p_k^0}{p_k^0} = 1 \quad (1.1-78)$$

oder

$$p \cdot \sum \left(\frac{\tilde{y}_i^*}{p_i^0} \right) = 1 \text{ bzw. } \sum \left(\frac{\tilde{y}_i^*}{K_i} \right) = 1. \quad (1.1-79)$$

Praktische Ermittlungen des Verdampfungs- oder Kondensationsbeginns laufen auf Iterationsverfahren hinaus. Dies hängt damit zusammen, dass sich die Dampfdruckkurve zweckmäßig nur durch eine transzendete Gleichung angeben lässt. Das System transzendenter Gleichungen lässt sich nicht einfach lösen.

Liegt ein ideales Vielstoffgemisch teils flüssig und teils dampfförmig vor und beträgt der Molanteil beider Phasen \tilde{z}_i , so hängen die Flüssigkeits- und die Dampfkonzentrationen vom Mengenverhältnis L/G der Flüssigkeit zum Dampf ab. Für die i -te Komponente gilt

$$\tilde{y}_i^* = \frac{\tilde{z}_i \cdot \left(1 + \frac{L}{G} \right)}{1 + \frac{L}{G \cdot K_i}}. \quad (1.1-80)$$

In Abb. 1.1-20 ist ein Dampf/Flüssigkeitstrenngefäß gezeichnet, in welches der Mengenstrom $\dot{L} + \dot{G}$ mit der Gesamtzusammensetzung \tilde{z}_i einströmt. In diesem Falle lässt sich aus den Gleichgewichtswerten für \tilde{y}_i^* und \tilde{x}_i das Mengenstromverhältnis \dot{L}/\dot{G} berechnen.

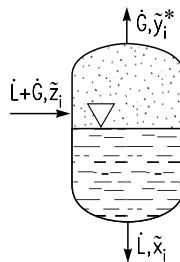


Abb. 1.1-20: Trenngefäß zur Erläuterung der Mengen- und Stoffbilanz.

1.1.4 Reales Verhalten von Flüssigkeitsgemischen

Im vorhergehenden Abschnitt wurden einige Kriterien angegeben, die darüber entscheiden, ob ein binäres Gemisch über den ganzen Konzentrationsbereich dem *Raoultschen Gesetz* gehorcht. Je weniger diese Forderungen erfüllt sind, umso mehr treten Abweichungen vom linearen Verlauf der Partialdrücke auf. Diese Abweichungen können positiv oder negativ sein. Im ersten Fall ist der Partialdruck

größer und im zweiten Fall kleiner als der mit dem *Raoultschen Gesetz* berechenbare Partialdruck. Sind die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Gemischpartnern erheblich kleiner als diejenigen zwischen gleichen Molekülen, so treten positive Abweichungen vom *Raoultschen Gesetz* auf. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenartigen Molekülen sind, um so kleiner sind die Partialdrücke, verglichen mit den Werten nach dem *Raoultschen Gesetz*.

Eine Übersicht über verschiedene Zweistoffgemische zeigt Abb. 1.1-21. Die obere Zeile enthält die Partialdrücke und den Gesamtdruck verschiedener Gemische abhängig vom Molanteil der flüssigen Phase. Darunter sind die Siede- und die Taulinie für den konstanten Druck $p = 1 \text{ bar}$ angegeben. Die untere Zeile enthält Gleichgewichtsdiagramme ebenfalls für 1 bar.

In der mittleren Spalte ist das Gemisch Benzol/Toluol dargestellt. Die Wechselwirkungsenergien zwischen den Benzol- und den Toluolmolekülen sind fast so groß wie zwischen den Benzol- oder Toluolmolekülen untereinander. Das hat zur Folge, dass das *Raoultsche Gesetz* recht genau über den ganzen Konzentrationsbereich erfüllt ist. Die Partialdrücke und der Gesamtdruck gemäß dem oberen Bild, die Siede- und Taulinie entsprechend dem mittleren Diagramm und die Gleichgewichtskurve unten lassen sich in einfacher Weise mit Hilfe des *Raoultschen* und des *Daltonschen Gesetzes* berechnen.

Beim Gemisch Isopropyläther/Isopropylalkohol treten positive Abweichungen vom *Raoultschen Gesetz* auf. Diese sind so stark, dass der Gesamtdruck bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum durchläuft. Dem Dampfdruckmaximum entspricht ein Siedetemperaturminimum, wie es das mittlere Bild zeigt. Siede- und Taulinie berühren sich im sog. azeotropen Punkt A. Dies bedeutet, dass hier die Molanteile vom Dampf \tilde{y}_a^* und der Flüssigkeit \tilde{x}_a den gleichen Wert besitzen. Es ist also $\tilde{y}_a^* = \tilde{x}_a$, was auch aus dem darunter angeordneten Gleichgewichtsdiagramm hervorgeht. Denn im azeotropen Punkt A schneidet die Gleichgewichtskurve die Diagonale $\tilde{y}_a = \tilde{x}_a$. Der Verlauf von Siede- und Taulinie zeigt, dass der Molanteil des Dampfes links vom Punkt A größer ist als derjenige der Flüssigkeit. Dies ist nach dem *Raoultschen Gesetz* zu erwarten. Rechts vom azeotropen Punkt ist dagegen die Dampfkonzentration \tilde{y}_a^* kleiner als die der Flüssigkeit \tilde{x}_a . Es ist also weniger leichter siedende Komponente im Dampf als in der Flüssigkeit. Die Gleichgewichtskurve verläuft dann unterhalb der Diagonalen.

Die Wechselwirkungsenergien zwischen den verschiedenartigen Molekülen können so schwach ausgeprägt sein, dass sich die beiden Gemischpartner nicht mehr ineinander lösen und eine Mischungslücke besitzen. Dies gilt für das System Wasser/n-Butanol. Ganz oben links sind die Partialdrücke und der Gesamtdruck dargestellt. Im Bereich der Mischungslücke, welche sich von $\tilde{x}_a = 0,6$ bis $\tilde{x}_a = 0,97$

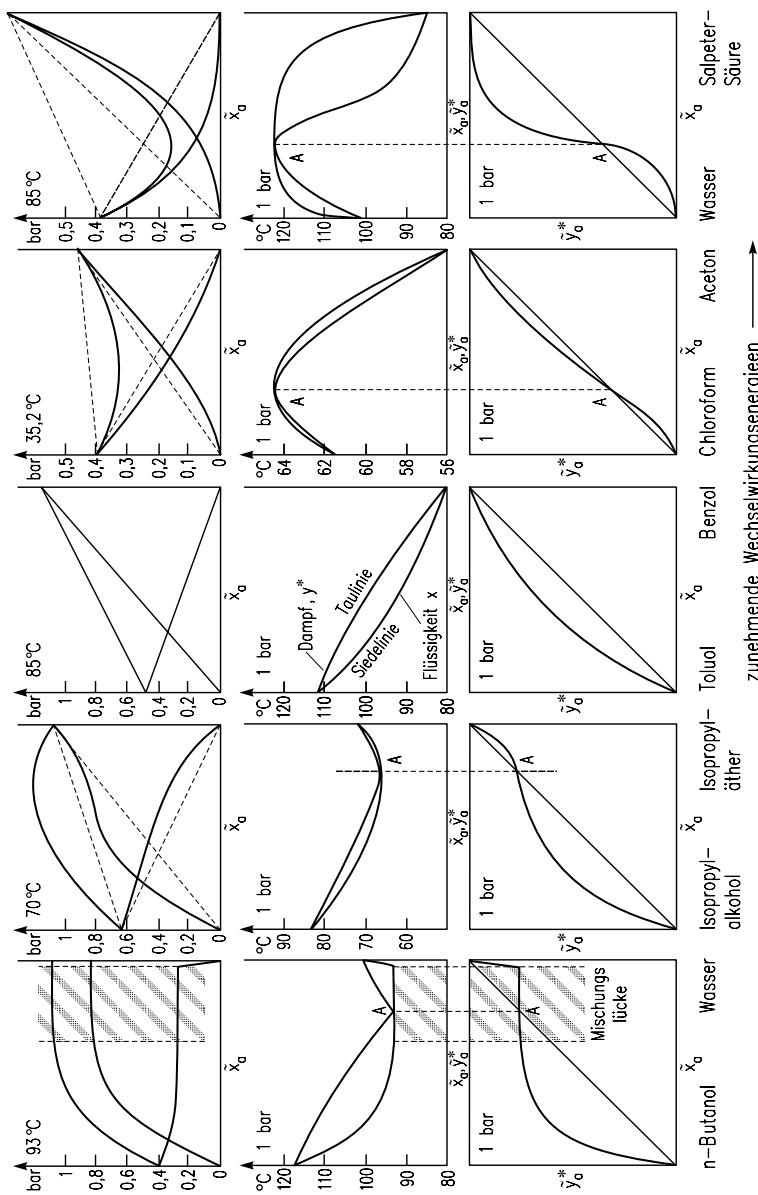


Abb. 1.1-21: Partialdruck und Gesamtdruck abhängig vom Molanteil in der flüssigen Phase für verschiedene binäre Gemische. Mittlere Zeile: Siedetemperatur abhängig vom Molanteil in der flüssigen bzw. in der dampfförmigen Phase für verschiedene Gemische. Untere Zeile: Gleichgewichtsdiagramme für verschiedene Gemische bei 1 bar; in der mittleren Spalte ist ein Gemisch dargestellt, welches sich ideal verhält. Die Gemische links davon weisen positive, die Gemische rechts davon negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auf.

erstreckt, zeigen die Kurven einen waagerechten Verlauf. Flüssige Gemische mit Konzentrationen im Bereich der Mischungslücke stehen stets mit dem Dampf der Zusammensetzung des azeotropen Punktes im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskurve verläuft im Bereich links vom azeotropen Punkt oberhalb der Diagonalen; der Dampf ist reichhaltiger an der leichter siedenden Komponente im Vergleich zur Flüssigkeit. Dagegen ist es rechts vom azeotropen Punkt, bis zum Wert $\tilde{x}_a = 1$ für reines Wasser gerade umgekehrt. In diesem Bereich gilt $\tilde{y}_a^* < \tilde{x}_a$.

In den Reihen rechts sind Gemische dargestellt, bei welchen negative Abweichungen von *Raoult'schen Gesetz* auftreten. Beim Gemisch Aceton/Chloroform sind diese Abweichungen so stark, dass ein Dampfdruckminimum vorliegt, dem ein Siedepunktmaximum entspricht. Dies zeigen die Verläufe von Siede- und Taulinie, die in der Mitte abhängig von Molanteilen \tilde{x}_a und \tilde{y}_a^* der Flüssigkeit und des Dampfes dargestellt sind. Im azeotropen Punkt berühren sich beide Linien. Rechts vom azeotropen Punkt ist der Dampf reichhaltiger an leichter siedender Komponente, wie es grundsätzlich nach dem *Raoult'schen Gesetz* zu erwarten ist. Deshalb verläuft die Gleichgewichtskurve oberhalb der Diagonalen. Am azeotropen Punkt ist wiederum $\tilde{y}_a^* = \tilde{x}_a$, so dass die Gleichgewichtskurve die Diagonale schneidet. Links vom azeotropen Punkt bis hin zu $\tilde{x}_a = 0$ für reines Chloroform besitzt der Dampf eine kleinere Konzentration der leichter siedelnden Komponente als die Flüssigkeit. Deshalb verläuft die Gleichgewichtskurve unterhalb der Diagonale.

In der Spalte ganz rechts ist das Gemisch Salpetersäure/Wasser dargestellt. Hierfür treffen im Prinzip die Ausführungen über das Gemisch Aceton/Chloroform zu. Mit Rücksicht auf die sehr starken Wechselwirkungsenergien zwischen Salpetersäure- und Wassermolekülen sind die geschilderten Effekte erheblich stärker ausgeprägt. So treten starke negative Abweichungen vom *Raoult'schen Gesetz* auf, und der Abstand der Gleichgewichtskurve von der Diagonalen ist beträchtlich. Über Lösungen mit wenig Salpetersäure in Wasser herrscht ein sehr kleiner Salpetersäurepartialdruck. Dieser Effekt ist bei wässriger Salzsäure noch ausgeprägter. Denn niedrig konzentrierte Salzsäuren besitzen nur einen verschwindend kleinen Chlorwasserstoffpartialdruck.

1.1.4.1 Die Gibbs-Duhem-Gleichung

Die Diagramme der Abb. 1.1-21 haben gezeigt, dass bei vielen Gemischen positive oder negative Abweichungen von *Raoult'schen Gesetz* auftreten. Um die vorgestellten Gleichungen weiter verwenden zu können, wird für jede Komponente i ein Aktivitätskoeffizient γ_i eingeführt. Bei nicht idealem Flüssigkeitsverhalten erhält man für die Komponente i , wenn das *Gesetz idealer Gase* gültig ist

$$p_i = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_i^0 = a_i \cdot p_i^0. \quad (1.1-81)$$

Das Produkt aus Aktivitätskoeffizient γ_i und Molanteil \tilde{x}_i wird Aktivität a_i genannt. Somit ist der Partialdruck der i -ten Komponente der Aktivität und dem Sättigungsdruck dieser Komponente proportional. Der Aktivitätskoeffizient ist bei idealem Verhalten gleich 1, bei positiven Abweichungen größer als 1 und bei negativen Abweichungen kleiner als 1. Demnach besitzt das Gemisch Isopropyläther/Isopropylalkohol Aktivitätskoeffizienten größer als 1, während das Gemisch Aceton/Chloroform kleinere Werte als 1 aufweist. Dies zeigt Abb. 1.1-22. In den oberen Diagrammen sind noch einmal die Partialdrücke und der Gesamtdruck abhängig vom Molanteil dargestellt. Die unteren Diagramme zeigen die Aktivitätskoeffizienten abhängig vom Molanteil. Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass in verdünnten Lösungen das *Raoultsche Gesetz* für die im Überschuss vorhandene Komponente erfüllt ist. Dies zeigt sich auch in den oberen Diagrammen, in welchen sich der Partialdruck p_a bei $\tilde{x}_a \rightarrow 1$ an die Gerade gemäß dem *Raoultschen Gesetz* anschmiegt. Dasselbe gilt auch für den Partialdruck p_b für $\tilde{x}_a \rightarrow 0$. Für ein binäres Gemisch gilt somit

$$p_a = \gamma_a \cdot \tilde{x}_a \cdot p_a^0; \quad \text{für } \tilde{x}_a \rightarrow 0 \quad \text{ist } \gamma_a = 1 \quad \text{und} \quad \frac{d\gamma_a}{d\tilde{x}_a} = 0 \quad (1.1-82)$$

$$p_b = \gamma_b \cdot (1 - \tilde{x}_a) \cdot p_b^0; \quad \text{für } (1 - \tilde{x}_a) \rightarrow 1 \quad \text{ist } \gamma_b = 1 \quad \text{und} \quad \frac{d\gamma_b}{d\tilde{x}_a} = 0. \quad (1.1-83)$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind zunächst unbekannt. Außerdem sind die bisher gemachten Aussagen beschränkt auf niedrige Drücke, bei denen das *Gesetz idealer Gase* gültig ist.

Zu allgemeinen Aussagen kommt man mit Hilfe der Mischphasenthermodynamik. Die Größe ψ möge irgendeine extensive, d. h. von der Masse abhängige Eigenschaft einer homogenen Phase sein, z. B. Volumen V , die Enthalpie H , die freie Enthalpie $G = H - (T \cdot S)$ oder die Entropie S . Der Wert der Größe ψ hängt vom Druck p , der Temperatur T sowie von den Stoffmengen n_a, n_b, \dots der einzelnen Komponenten ab. Das totale Differential $d\psi$ der Größe ψ beträgt

$$d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{p, n_j} \cdot dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{T, n_j} \cdot dp + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_a} \right)_{T, p, n_j \neq n_a} \cdot dn_a + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_b} \right)_{T, p, n_j \neq n_b} \cdot dn_b + \dots . \quad (1.1-84)$$

Beim Index j der Stoffmenge n sollen bei der Differentiation alle anderen Stoffmengen n_j ($j = a, b, \dots$) konstant gehalten werden.

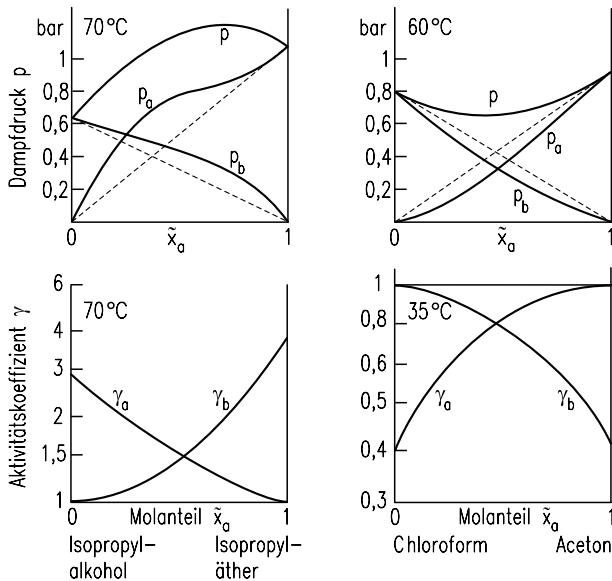


Abb. 1.1-22: Dampfdruck (obere Zeile) sowie Aktivitätskoeffizient (untere Zeile) abhängig vom Molanteil in der flüssigen Phase. Links ist ein Gemisch mit positiven, rechts ein solches mit negativen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz dargestellt.

Es wird nun eine partielle molare Größe ψ_i wie folgt definiert:

$$\psi_i = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}. \quad (1.1-85)$$

Es wurde früher gezeigt, dass sich das Phasengleichgewicht eines Einkomponentensystems mit Hilfe der freien Enthalpie G beschreiben lässt. Setzt man nun für die Größe ψ_i die partielle molare freie Enthalpie G_i , erhält man

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \equiv \mu_i. \quad (1.1-86)$$

Die Größe μ_i wird auch das chemische Potential der Komponente i genannt.

Das totale Differential der molaren freien Enthalpie beträgt

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} \cdot dp + \mu_a \cdot dn_a + \mu_b \cdot dn_b + \dots \quad (1.1-87)$$

Eine Verknüpfung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik liefert

$$(dG)_{n_j} = V \cdot dp - S \cdot dT \quad (1.1-88)$$

oder

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} = V. \quad (1.1-89)$$

Hiermit erhält man

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu_a \cdot dn_a + \mu_b \cdot dn_b + \dots \quad (1.1-90)$$

Befinden sich eine G-Phase und eine L-Phase miteinander im Gleichgewicht, gilt

$$dG_G = dG_L = 0. \quad (1.1-91)$$

Im Falle des Phasengleichgewichtes eines Gemisches müssen die Drücke (mechanisches Gleichgewicht), die Temperaturen (thermisches Gleichgewicht) und die chemischen Potentiale aller Komponenten (stoffliches Gleichgewicht) in beiden Phasen gleich sein:

$$p_G = p_L \quad T_G = T_L \quad (\mu_i)_G = (\mu_i)_L. \quad (1.1-92)$$

Bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur erhält man

$$(dG)_{p, T} = \mu_a \cdot dn_a + \mu_b \cdot dn_b + \dots = 0. \quad (1.1-93)$$

Nach dem Euler-Theorem, siehe z. B. (Schmidt et al. 1977), gilt nun für die extensive Größe G , also die freie Enthalpie

$$G = \mu_a \cdot n_a + \mu_b \cdot n_b + \dots \quad (1.1-94)$$

oder differenziert

$$(dG)_{p, T} = (\mu_a \cdot dn_a + \mu_b \cdot dn_b + \dots + n_a \cdot d\mu_a + n_b \cdot d\mu_b + \dots)_{p, T}. \quad (1.1-95)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen für die Größe $(dG)_{p, T}$ erhält man

$$(n_a \cdot d\mu_a + n_b \cdot d\mu_b + \dots)_{p, T} = 0. \quad (1.1-96)$$

Für ein Zweistoffgemisch ergibt sich

$$(d\mu_a)_{p, T} = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \tilde{x}_a}\right)_{p, T} \cdot d\tilde{x}_a \quad \text{und} \quad (d\mu_b)_{p, T} = \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial \tilde{x}_a}\right)_{p, T} \cdot d\tilde{x}_a, \quad (1.1-97)$$

oder eingesetzt in die vorletzte Beziehung schließlich die *Gibbs-Duhem-Gleichung* für ein binäres Gemisch

$$\tilde{x}_a \cdot \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \tilde{x}_a} \right)_{p,T} + (1 - \tilde{x}_a) \cdot \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial \tilde{x}_a} \right)_{p,T} = 0. \quad (1.1-98)$$

Als nächsten Schritt wollen wir das chemische Potential eines Gases durch die Zustandsgrößen Druck und Temperatur beschreiben. Das chemische Potential eines reinen, idealen Gases μ^{id} beträgt

$$\mu^{id}(p, T) = \mu_0(p^+, T) + \int_{p^+}^p \tilde{v}^{id} dp = \mu_0(p^+, T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^+}\right) \quad (1.1-99)$$

mit dem Molvolumen $\tilde{v}^{id} = \tilde{R} \cdot T / p$ des idealen Gases. Die Größe p^+ ist ein Bezugssdruck. Ein reales reines Gas besitzt das Molvolumen \tilde{v} . Abweichungen des realen Gases vom idealen Verhalten lassen sich durch ein Differenzvolumen

$$\Delta\tilde{v} = \tilde{v}^{id} - \tilde{v} = \frac{\tilde{R} \cdot T}{p} - \tilde{v} \quad (1.1-100)$$

oder durch einen Realgasfaktor

$$Z = \frac{p \cdot \tilde{v}}{\tilde{R} \cdot T} = 1 - \frac{\Delta\tilde{v} \cdot p}{\tilde{R} \cdot T} \quad (1.1-101)$$

beschreiben.

Das chemische Potential μ^{real} eines realen Gases wird nun unter Einführung der Fugazität f wie folgt definiert:

$$\mu^{real}(p, T) = \mu_0(p^+, T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{p^+}\right). \quad (1.1-102)$$

Als Fugazitätskoeffizient φ bezeichnet man das Verhältnis aus Fugazität f und Druck p :

$$\varphi = \frac{f}{p}. \quad (1.1-103)$$

Umrechnungen liefern folgenden Zusammenhang zwischen der Fugazität und dem Druck:

$$\varphi = \frac{f}{p} = \exp\left[-\int_0^p \frac{\Delta\tilde{v}}{\tilde{R}T} dp\right] = \exp\left[\int_0^p (Z-1) \frac{dp}{p}\right]. \quad (1.1-104)$$

Damit ist die Fugazität mit Hilfe des Druckes, der Temperatur und der Differenz $\Delta\tilde{v}$ oder dem Realgasfaktor Z berechenbar.

Wenden wir uns nun wieder dem Gasgemisch zu. Das chemische Potential der Komponente i in einem Gemisch idealer Gase ergibt sich analog zu

$$\mu_i^{id}(p, T) = \mu_{0i}(p^+, T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^+}\right), \quad (1.1-105)$$

worin die Größe $\mu_{0i}(p^+, T)$ ein Standardpotential der reinen Komponenten ist. Handelt es sich um ein Gemisch realer Gase, so erhält man mit der Fugazität f_i anstelle des Druckes p_i

$$\mu^{real}(p, T) = \mu_{0i}(p^+, T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{p^+}\right). \quad (1.1-106)$$

Hierin ist f_i die Fugazität der Komponente i , die sich mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten φ_i aus dem Partialdruck p_i berechnen lässt:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i}. \quad (1.1-107)$$

Durch Differenzieren erhält man

$$(d\mu_i)^{real}_{p, T} = \tilde{R} \cdot T \cdot d(\ln f_i). \quad (1.1-108)$$

Ersetzt man nun die chemischen Potentiale durch Fugazitäten, so lautet die *Gibbs-Duhem-Gleichung*

$$\tilde{x}_a \cdot \left[\frac{\partial(\ln f_a)}{\partial \tilde{x}_a} \right]_{p, T} + (1 - \tilde{x}_a) \cdot \left[\frac{\partial(\ln f_b)}{\partial \tilde{x}_a} \right]_{p, T} = 0. \quad (1.1-109)$$

Ist der Druck genügend klein, geht die Fugazität in den Druck über:

$$\lim_{f_i \rightarrow 0} f_i = p_i. \quad (1.1-110)$$

Dann erhält man die *Gleichung nach Duhem-Margules*

$$\tilde{x}_a \cdot \left[\frac{\partial(\ln p_a)}{\partial \tilde{x}_a} \right]_{p, T} + (1 - \tilde{x}_a) \cdot \left[\frac{\partial(\ln p_b)}{\partial \tilde{x}_a} \right]_{p, T} = 0. \quad (1.1-111)$$

Diese Gleichung gestattet nun, den Partialdruck einer Komponente aus dem Verlauf des Partialdruckes der anderen Komponente abhängig von der Konzentration

zu berechnen. Außerdem ist es möglich, experimentell bestimmte Gleichgewichtsdaten auf ihre thermodynamische Konsistenz zu überprüfen.

Es gibt zwei einfache Lösungen der *Duhem-Margules-Gleichung*:

- der erste Term dieser Gleichung wird gleich 1 und der zweite Term gleich -1 gesetzt. Die Integrationen der beiden Terme unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen liefern das *Raoult'sche Gesetz* für beide Komponenten. Dies bedeutet, dass die Aktivitätskoeffizienten über den ganzen Konzentrationsbereich 1 sind.
- Beide Terme dieser Gleichung werden gleich 0 gesetzt. In diesem Fall addieren sich die Dampfdrücke der beiden Komponenten zum Gesamtdruck. Der Partialdruck ist unabhängig vom Molanteil.

Die zweite Aussage trifft für binäre Gemische zu, deren Komponenten vollkommen unlöslich ineinander sind. Solche Gemische besitzen ein ausgeprägtes Dampfdruckmaximum und sieden daher bei einer Temperatur, welche tiefer liegt als die Siedetemperaturen der beiden Komponenten. Die Siedetemperatur eines derartigen Gemisches lässt sich einfach ermitteln, was anhand von Abb. 1.1-23 gezeigt werden soll. In diesem Bild ist der Dampfdruck von Wasser und von einigen organischen Stoffen dargestellt, welche in Wasser nahezu vollkommen unlöslich sind. Zeichnet man nun die Linie, welche den Gesamtdruck minus dem Sättigungsdruck des Wassers abhängig von der Temperatur darstellt (im Bild sind als Beispiele 1 und 0,1 bar gewählt), so kann man beim Schnittpunkt dieser Kurve mit der Dampfdruckkurve der jeweiligen organischen Komponente die Siedetemperatur ablesen. Reines Toluol würde bei 115 °C (bei 1 bar) sieden, dagegen ein Wasser/Toluol Gemisch schon bei einer Temperatur von etwa 85 °C. Dieses Verhalten wird bei der sog. Wasserdampfdestillation ausgenutzt, um organische Stoffe bei möglichst niedrigen Temperaturen schonend zu verdampfen.

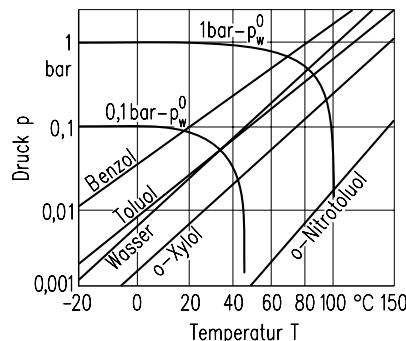


Abb. 1.1-23: Dampfdruck einiger Stoffe abhängig von der Temperatur. Das Diagramm enthält zwei Kurven für eine konstante Differenz zwischen dem Gesamtdruck und dem Sättigungsdruck des Wassers.

Sieht man von diesen beiden Sonderfällen ab, hängt der Aktivitätskoeffizient im Allgemeinen von der Konzentration, der Temperatur und vom Druck ab. Bevor diese Zusammenhänge diskutiert werden, ist es zweckmäßig, zunächst die Wärmeeffekte in Lösungen oder in Zweiphasensystemen zu besprechen, welche aus einer gasförmigen und einer kondensierten Phase (flüssig oder fest) bestehen.

1.1.4.2 Phasenumwandlungs-, Mischungs- und Bindungswärmen

Zwei flüssige Komponenten mögen dieselbe Temperatur und denselben Druck besitzen. Vermischt man die beiden Stoffe isobar, so kann die Temperatur der Mischung konstant bleiben, steigen oder fallen. Treten zwischen den beiden Molekülarten gleiche energetische Wechselwirkungen wie bei den Molekülarten untereinander auf, lässt sich die molare Enthalpie \tilde{h}^{id} der Mischung aus den molaren Enthalpien \tilde{h}_i^0 der einzelnen reinen Komponenten und dem Molanteil \tilde{x}_i ermitteln. Man erhält für ein binäres Gemisch

$$\tilde{h}^{id} = \tilde{x}_a \cdot \tilde{h}_a^0 + \tilde{x}_b \cdot \tilde{h}_b^0. \quad (1.1-112)$$

In einem Enthalpie-Konzentrations-Diagramm ergibt sich eine Gerade, die eine Isotherme darstellt, s. Abb. 1.1-24. Handelt es sich um ein reales Gemisch, so ist $\Delta\tilde{h} = \tilde{h} - \tilde{h}^{id}$ von 0 verschieden. Man nennt die Größe $\Delta\tilde{h}$ molare Mischungsenthalpie. Sie ist negativ für exotherme Mischungen, bei welchen Wärme abgeführt werden muss, wenn isobar-isotherm gemischt werden soll. Zugeführte Wärmen bei endothermen Mischungen werden entsprechend positiv gezählt.

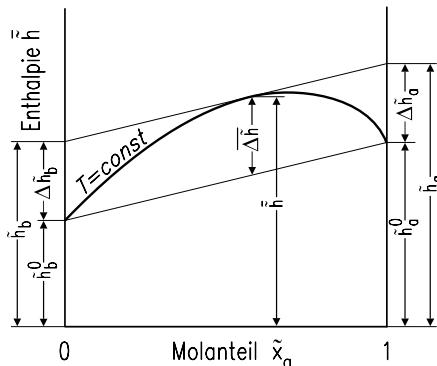


Abb. 1.1-24: Molare Enthalpie eines realen Gemisches abhängig vom Molanteil in der flüssigen Phase; die Isotherme ist für den Fall einer endothermen Mischung gültig.

Die Abb. 1.1-24 zeigt als Beispiel eine endotherme Mischung. Bei exothermen Mischungen sind die Isothermen nach unten gekrümmmt. Die molare Mischungsenthalpie eines Gemisches aus k Komponenten beträgt:

$$\overline{\Delta \tilde{h}} = \tilde{h} - \sum_1^k \tilde{h}_i^0 \cdot \tilde{x}_i = \sum_1^k (\tilde{h}_i - \tilde{h}_i^0) \cdot \tilde{x}_i. \quad (1.1-113)$$

Die Differenz $\tilde{h}_i - \tilde{h}_i^0$ der Komponente i wird auch partielle molare Mischungsenthalpie genannt

$$\tilde{h}_i - \tilde{h}_i^0 = \Delta \tilde{h}_i. \quad (1.1-114)$$

Im Falle eines binären Gemisches erhält man

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \tilde{h}} &= \tilde{h}_a \cdot \tilde{x}_a + \tilde{h}_b \cdot \tilde{x}_b - \tilde{h}_a^0 \cdot \tilde{x}_a - \tilde{h}_b^0 \cdot \tilde{x}_b \\ &= (\tilde{h}_a - \tilde{h}_a^0) \cdot \tilde{x}_a + (\tilde{h}_b - \tilde{h}_b^0) \cdot \tilde{x}_b. \end{aligned} \quad (1.1-115)$$

Die Komponente b möge der gelöste Stoff sein, der grundsätzlich auch gasförmig (wie bei der Absorption) oder fest (wie beim Lösen eines Feststoffes) vorliegen kann. Die Enthalpie der reinen gasförmigen oder festen Komponente b soll nun mit $\tilde{h}_b^{0'}$ bezeichnet werden. Die Enthalpie \tilde{h}_b und \tilde{h}_b^0 unterscheiden sich durch die molare Phasenänderungsenthalpie λ_b des reinen Stoffes b :

$$\lambda_b = \tilde{h}_b - \tilde{h}_b^{0'}. \quad (1.1-116)$$

Diese Wärmemenge ist beim Kondensieren abzuführen (also negativ) und beim Schmelzen zuzuführen, wenn isobar-isotherm gemischt werden soll. Als differentielle Lösungsenthalpie oder auch differentielle Lösungswärme der Komponente b wird nun die Größe

$$\Delta \tilde{h}_b' = (\tilde{h}_b - \tilde{h}_b^0) + \lambda_b = \Delta \tilde{h}_b + \lambda_b \quad (1.1-117)$$

bezeichnet. Sie stellt den Unterschied zwischen der partiellen molaren Enthalpie der Komponente b in der Lösung und der molaren Enthalpie der gasförmigen oder festen reinen Komponente b dar. Liegt im Sonderfall die Komponente flüssig vor, so ist

$$\Delta \tilde{h}_b' = \Delta \tilde{h}_b, \quad (1.1-118)$$

d. h. die differentielle Lösungsenthalpie ist gleich der partiellen molaren Mischungsenthalpie dieser Komponente.

Die Mischphasenthermodynamik liefert wichtige Zusammenhänge zwischen der Fugazität oder dem Aktivitätskoeffizienten einerseits und den Mischungsenthalpien andererseits. So erhält man für die Komponente i

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,\tilde{x}} = \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot f_i^0)}{\partial T}\right)_{p,\tilde{x}} = \frac{\tilde{h}_i^{0'} - \tilde{h}_i}{\tilde{R} \cdot T^2} = \frac{(\tilde{h}_i^{0'} - \tilde{h}_i^0) + \tilde{h}_i^0 - \tilde{h}_i}{\tilde{R} \cdot T^2} \quad (1.1-119)$$

oder auch

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\tilde{x}} = \frac{\tilde{h}_i^0 - \tilde{h}_i}{\tilde{R} \cdot T^2} = -\frac{\Delta \tilde{h}_i}{\tilde{R} \cdot T^2}. \quad (1.1-120)$$

Damit lässt sich zum einen die differentielle Lösungsenthalpie $\tilde{h}_i^{0'} - \tilde{h}_i = -\Delta \tilde{h}_i'$ einer Gemischkomponente aus der Temperaturabhängigkeit der Fugazität berechnen. Zum anderen besteht ein Zusammenhang zwischen der partiellen molaren Mischungsenthalpie $\Delta \tilde{h}_i$ und der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten.

Handelt es sich um sehr kleine Drücke, kann man statt der Fugazität auch den Druck einsetzen. Unter Berücksichtigung der Gleichung

$$p_i = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_i^0 = \tilde{x}_i \cdot H e_i = a_i \cdot p_i^0 \quad (1.1-121)$$

ergibt sich für die Phasenänderungsenthalpie in einem System Gas/kondensierte Phase (z. B. bei der Desorption, wenn $\Delta \tilde{h}_i'$ zugeführt wird und deshalb positiv ist):

$$\Delta \tilde{h}_i' = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln p_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,\tilde{x}} = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln H e_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,\tilde{x}} \quad (1.1-122)$$

oder

$$\Delta \tilde{h}_i' = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,\tilde{x}} - \tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln p_i^0}{\partial (1/T)} \right]_{p,\tilde{x}} = \Delta \tilde{h}_i + \lambda_i. \quad (1.1-123)$$

Bei der Absorption stellt die Flüssigkeit die kondensierte Phase dar, welche die Gaskomponente aufnimmt. Dagegen wird bei der Gasadsorption die Gaskomponente an ein festes Adsorbens angelagert. Die kondensierte Phase ist also ein Feststoff. Die auf die Stoffmenge bezogene Ab- oder Adsorptionsenthalpie \tilde{q} beträgt

$$\tilde{q} = \Delta \tilde{h}_i'. \quad (1.1-124)$$

Diese Beziehungen sind z. B. geeignet, um Ab- bzw. Ad- und Desorptionswärmen $\Delta \tilde{h}_i'$ aus der Temperaturabhängigkeit von Partialdrücken und Aktivitätskoeffizienten zu berechnen.

Bei der Gasphasenadsorption wird die Phasenänderungsenthalpie $\tilde{\Delta h}_i'$ frei, welche in die Phasenänderungsenthalpie λ_i der reinen Komponente i und in die sog. Bindungsenthalpie Δh_{iB} zerlegt werden kann:

$$\tilde{\Delta h}_i' = \lambda_i + \tilde{\Delta h}_{iB}. \quad (1.1-125)$$

Bei Sorptionsverfahren ist es üblich, den Partialdruck p_i auf den Sättigungsdruck p_i^0 zu beziehen und das Verhältnis als relative Sättigung φ_i zu bezeichnen:

$$\varphi_i = \frac{p_i}{p_i^0} \approx \gamma_i \cdot \tilde{x}_i. \quad (1.1-126)$$

Die Bindungsenthalpie Δh_{iB} lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Sättigung φ_i für eine konstante Konzentration \tilde{x}_i in der sorbierten Phase oder auch für eine konstante Beladung \tilde{X}_i berechnen, wie ein Vergleich mit der vorgestellten Gleichung zeigt:

$$\Delta \tilde{h}_{iB} = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial (1/T)} \right]_{p, \tilde{x}}. \quad (1.1-127)$$

Liegt eine monomolekulare Bedeckung des Adsorbens vor, kann die Bindungswärme beträchtlich sein. Mit zunehmender Zahl von Molekülschichten und damit ansteigender Beladung wird diese Wärme immer kleiner, siehe Kap. 9.

Es wurde bereits ausgeführt, dass es die Abhängigkeit der partiellen molaren Mischungsenthalpie von der Temperatur erlaubt, experimentell ermittelte Aktivitätskoeffizienten auf andere Temperaturen zu extrapoliieren. Häufig ist die Änderung dieser Mischungsenthalpie mit der Temperatur selbst gering, so dass die Integration der Gleichung (für die hier abzuführende Mischungswärme)

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{p, \tilde{x}} = \frac{\tilde{\Delta h}_i}{\tilde{R}} \quad (1.1-128)$$

zu folgender, für eine bestimmte Konzentration gültigen Beziehung führt

$$(\ln \gamma_i)_{T_1} - (\ln \gamma_i)_{T_2} = \frac{(\tilde{\Delta h}_i)_m}{\tilde{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.1-129)$$

Hierin stellt $(\tilde{\Delta h}_i)_m$ eine mittlere partielle molare Mischungsenthalpie dar. Man erhält angenähert gerade Linien, wenn der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten abhängig vom Reziprokwert der Temperatur im $1/T$ - oder noch besser $1/\tau$ - Maßstab aufgetragen wird. Dies geht aus Abb. 1.1-25 hervor, in welchem Aktivitätskoeffizienten für das System Wasser/Essigsäure über dem Dampfdruck des Wassers

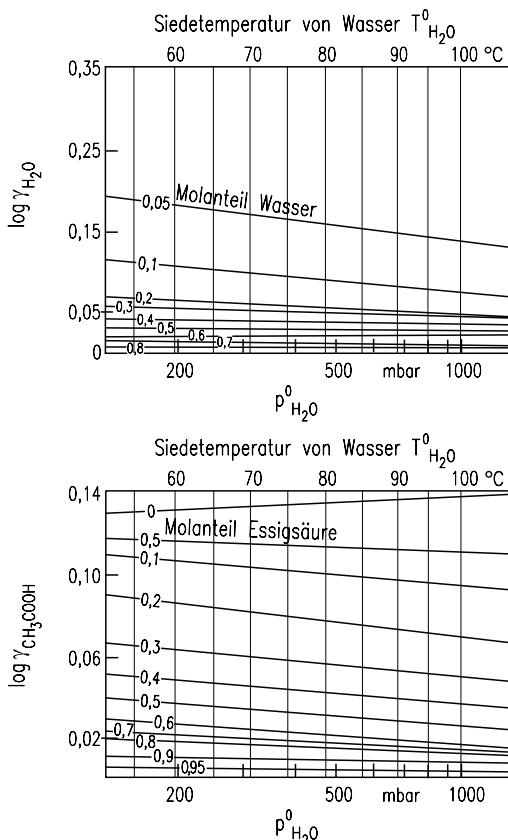


Abb. 1.1-25: Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten abhängig von der Temperatur, und zwar für Wasser (oben) sowie Essigsäure (unten).

und der dazugehörigen Siedetemperatur dargestellt sind. Ändert sich die partielle molare Mischungsenthalpie nur wenig mit der Temperatur, ist folgende einfache Beziehung für die Umrechnung von Aktivitätskoeffizienten auf andere Temperaturen brauchbar:

$$T \cdot \ln \gamma_i = \text{const.} \quad (1.1-130)$$

Die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten ist im Allgemeinen gering und aus folgender Beziehung berechenbar.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, \tilde{x}} = \frac{\tilde{v}_i - \tilde{v}_i^0}{\tilde{R} \cdot T}. \quad (1.1-131)$$

Hierin ist die Größe \tilde{v}_i das partielle Molvolumen in der Lösung und \tilde{v}_i^0 das Molvolumen der reinen Komponente. Da Volumenkontraktionen und Volumendilatationen beim Mischen flüssiger Komponenten klein sind, kann man häufig die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vernachlässigen.

Mit den bereits vorgestellten Methoden können ebenfalls Wärmeeffekte berechnet werden, welche beim Auflösen von Feststoffen in Flüssigkeiten auftreten. Mit der Aktivität a_i erhält man

$$\Delta\tilde{h}_i' = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right]_p - \tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln p_i^0}{\partial (1/T)} \right]_p. \quad (1.1-132)$$

Der erste Summand

$$\Delta\tilde{h}_i^* = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_i^*}{\partial (1/T)} \right]_p \quad (1.1-133)$$

stellt die molare Phasenänderungsenthalpie dar, welche den Wärmeeffekt beim Auflösen eines Feststoffes in einer fast gesättigten Lösung beschreibt. In einer solchen Lösung herrscht angenähert Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen. Deshalb wurde die Aktivität durch einen Stern gekennzeichnet. Nach der letzten Gleichung ist es demnach möglich, aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsaktivität a_i^* die Lösungswärme zu berechnen, welche bei der Auflösung eines Feststoffes bei der Sättigungskonzentration \tilde{y}_i^* auftritt. Liegt ein ideales Flüssigkeitsverhalten vor und besitzt somit der Aktivitätskoeffizient den Wert 1, geht die letzte Gleichung über in

$$\Delta\tilde{h}_i^* = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln \tilde{y}_i^*}{\partial (1/T)} \right]_p. \quad (1.1-134)$$

In diesem Falle ist die Lösungswärme gleich der Schmelzwärme des reinen Feststoffes. So sind z. B. Naphthalin- und Benzolmoleküle einander so ähnlich, dass ein nahezu ideales Flüssigkeitsverhalten vorliegt und die Aktivitätskoeffizienten nur wenig von 1 abweichen. Löst man daher festes Naphthalin in flüssigem Benzol, so sind die auftretenden Wärmeeffekte nahezu identisch mit der Schmelzwärme des Naphthalins. Die beim Erstarren oder Kristallisieren eines Stoffes auftretenden Wärmeeffekte sind gleich den negativen Werten beim Schmelzen bzw. Lösen.

1.1.4.3 Exzessgrößen

Die molare Mischungsenthalpie $\overline{\Delta\tilde{h}}$

$$\overline{\Delta\tilde{h}} = \tilde{h} - \sum_1^k \tilde{h}_i^0 \cdot \tilde{x}_i \quad (1.1-135)$$

ist der Unterschied der Enthalpie vor und nach dem Mischen. Mit Hilfe einer analogen Beziehung erhält man die Mischungsentropie $\overline{\Delta\tilde{s}}$

$$\overline{\Delta\tilde{s}} = \tilde{s} - \sum_1^k \tilde{s}_i^0 \cdot \tilde{x}_i \quad (1.1-136)$$

welche sich in zwei Anteile zerlegen lässt. Der erste Anteil ist die Mischungsentropie beim Mischen idealer Fluide, während der zweite sog. Realanteil bei realen Gemischen auftritt:

$$\overline{\Delta\tilde{s}} = -\tilde{R} \cdot \sum_1^k \tilde{x}_i \cdot \ln \tilde{x}_i + \tilde{s}^E. \quad (1.1-137)$$

Die Größe \tilde{s}^E wird auch Realanteil der Entropie (Exzessentropie) genannt. Die molare freie Enthalpie \tilde{g} beträgt entsprechend

$$\tilde{g} = \sum_1^k \mu_i^0 \cdot \tilde{x}_i + \overline{\Delta\tilde{g}}, \quad (1.1-138)$$

worin $\overline{\Delta\tilde{g}}$ die molare freie Mischungsenthalpie ist. Diese Größe lässt sich ebenfalls in einen Anteil bei idealem Mischungsverhalten und in einen zweiten bei realem Verhalten aufspalten. Der zweite Term \tilde{g}^E wird der Realanteil der molaren freien Enthalpie genannt. Es ergibt sich

$$\overline{\Delta\tilde{g}} = \overline{\Delta\tilde{h}} - T \cdot \overline{\Delta\tilde{s}} = \overline{\Delta\tilde{h}} + \tilde{R} \cdot T \cdot \sum_1^k \tilde{x}_i \cdot \ln \tilde{x}_i - T \cdot \tilde{s}^E \quad (1.1-139)$$

oder

$$\tilde{g}^E = \tilde{h}^E - T \cdot \tilde{s}^E. \quad (1.1-140)$$

Wie man sich leicht vorstellen kann, gibt es einen engen Zusammenhang zwischen diesen Exzessgrößen und den Aktivitätskoeffizienten. Mit der Exzessgröße $\tilde{g}^E = \overline{\Delta\tilde{g}} - \overline{\Delta\tilde{g}}^{id}$ erhält man

$$\tilde{g}^E = \tilde{R} \cdot T \cdot \sum_1^k \tilde{x}_i \cdot \ln \gamma_i. \quad (1.1-141)$$

Die freie Exzessenthalpie gemäß *Gleichung (1.1-141)* enthält in thermodynamisch verdichteter Form alle Nichtidealitäten des gesamten Gemisches. Sie stellt somit einen Fingerabdruck des Realverhaltens des Gemisches dar. Der Funktionsverlauf wird aus Messwerten (z. B. isotherme p, \tilde{x}, \tilde{y} -Daten) des Phasengleichgewichtes bestimmt. Für binäre Gemische erhält man dabei über der Konzentration einen bogenförmigen Funktionsverlauf, der bei $\tilde{x}_a = 0$ vom Wert 0 monoton ansteigt und nach Durchlaufen eines Maximums bei $\tilde{x}_a = 1$ wieder den Wert 0 erreicht, siehe Abb. 1.1-26:

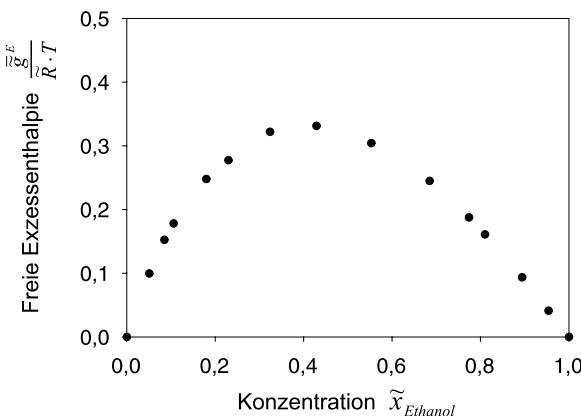


Abb. 1.1-26: Auftragung der freien Exzessenthalpie $\tilde{g}^E / (\tilde{R} \cdot T)$ des Gemisches Ethanol-Wasser bei 55 °C über dem Molanteil des Ethanols (aus DECHEMA Chemistry Data Series).

Aus dem Funktionsverlauf der freien Exzessenthalpie über der Konzentration können die individuellen Aktivitätskoeffizienten wie folgt bestimmt werden:

$$\tilde{R} \cdot T \cdot \ln \gamma_k = \tilde{g}^E - \sum_1^{k-1} \tilde{x}_i \cdot \left(\frac{\partial \tilde{g}^E}{\partial \tilde{x}_i} \right)_{T, p, \tilde{x}_j \neq \tilde{x}_i} . \quad (1.1-142)$$

Für binäre Gemische vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$\tilde{R} \cdot T \cdot \ln \gamma_a = \tilde{g}^E + (1 - \tilde{x}_a) \cdot \left(\frac{\partial \tilde{g}^E}{\partial \tilde{x}_a} \right)_{T, p} . \quad (1.1-143)$$

und

$$\tilde{R} \cdot T \cdot \ln \gamma_b = \tilde{g}^E - \tilde{x}_a \cdot \left(\frac{\partial \tilde{g}^E}{\partial \tilde{x}_a} \right)_{T, p} . \quad (1.1-144)$$

Im folgenden Abschnitt werden einige Gleichungen vorgestellt, die auf diesem Zusammenhang beruhen.

1.1.4.4 Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Es gibt heute noch keine allgemein gültige Methode, Aktivitätskoeffizienten abhängig von der Konzentration, der Temperatur und vom Druck vorausberechnen. Wie bereits gezeigt wurde, ist der Aktivitätskoeffizient nur wenig vom Systemdruck abhängig. Des Weiteren wurde bereits eine Methode vorgestellt, mit der sich Aktivitätskoeffizienten auf andere Temperaturen extrapolieren lassen.

Prinzipiell wäre es möglich, aus Messwerten des Phasengleichgewichtes die Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten des Gemisches zu bestimmen und jeweils durch empirische Korrelationen zu beschreiben. Dabei besteht jedoch die Gefahr einer thermodynamischen Inkonsistenz.

Besser ist es, eine empirische Korrelation für die freie Exzessenthalpie des gesamten Gemisches $\tilde{g}^E / (\tilde{R} \cdot T)$ zu entwickeln und daraus mit Hilfe von *Gleichung (1.1-142)* die Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten zu bestimmen. Hierzu muss der Funktionsverlauf im Abb. 1.1-26 durch eine mathematische Funktion beschrieben werden, die die Randbedingung $\tilde{g}^E / (\tilde{R} \cdot T) = 0$ für die reinen Substanzen erfüllt und zugleich nach der Konzentration differenzierbar ist. Hierfür existiert eine große Zahl von Gleichungen, wie z. B. Margules (Margules 1895), van Laar (van Laar 1935), Wilson (Wilson 1964), NRTL (Renon und Prausnitz 1968) oder UNIQUAC (Abrams und Prausnitz 1975). Die Vorgehensweise soll für ein binäres Gemisch anhand von Margules gezeigt werden:

$$\frac{\tilde{g}^E}{\tilde{R} \cdot T} = \tilde{x}_a \cdot \tilde{x}_b \cdot (A_{ab} \cdot \tilde{x}_a + A_{ba} \cdot \tilde{x}_b). \quad (1.1-145)$$

Die Werte der empirischen Konstanten A_{ab} und A_{ba} werden durch Anpassen des Funktionsverlaufes an die Messwerte, wie sie in Abb. 1.1-26 dargestellt sind, gefunden. Durch Anwendung von *Gleichung (1.1-142)* erhält man für die Aktivitätskoeffizienten

$$\ln \gamma_a = \tilde{x}_b^2 \cdot (A_{ba} + 2 \cdot \tilde{x}_a \cdot (A_{ab} - A_{ba})) \quad (1.1-146)$$

und

$$\ln \gamma_b = \tilde{x}_a^2 \cdot (A_{ab} + 2 \cdot \tilde{x}_b \cdot (A_{ba} - A_{ab})). \quad (1.1-147)$$

Obige Gleichungen erfüllen zwangsläufig die Forderung nach thermodynamischer Konsistenz.

Besonders bewährt hat sich die *Wilson-Gleichung*, die lautet:

$$\frac{\tilde{g}^E}{R \cdot T} = -\sum_1^k \tilde{x}_i \cdot \ln \left(\sum_1^k \Lambda_{ij} \cdot \tilde{x}_j \right). \quad (1.1-148)$$

Daraus errechnen sich die Aktivitätskoeffizienten eines binären Gemisches wie folgt:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_a &= -\ln [\tilde{x}_a + \Lambda_{ab}(1 - \tilde{x}_a)] + (1 - \tilde{x}_a) \left[\frac{\Lambda_{ab}}{\tilde{x}_a + \Lambda_{ab}(1 - \tilde{x}_a)} - \frac{\Lambda_{ba}}{\Lambda_{ba}\tilde{x}_a + (1 - \tilde{x}_a)} \right], \\ \ln \gamma_b &= -\ln [(1 - \tilde{x}_a) + \Lambda_{ba}\tilde{x}_a] - \tilde{x}_a \left[\frac{\Lambda_{ab}}{\tilde{x}_a + \Lambda_{ab}(1 - \tilde{x}_a)} - \frac{\Lambda_{ba}}{\Lambda_{ba}\tilde{x}_a + (1 - \tilde{x}_a)} \right]. \end{aligned} \quad (1.1-149)$$

Die Wilson-Parameter Λ_{ab} und Λ_{ba} haben eine physikalische Bedeutung und lassen sich aus den Molvolumina der einzelnen Komponenten und den Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen gleicher oder verschiedener Art berechnen:

$$\Lambda_{ab} = \frac{\tilde{v}_{bL}^0}{\tilde{v}_{aL}^0} \cdot \exp \left(-\frac{\lambda_{ab} - \lambda_{aa}}{R \cdot T} \right), \quad (1.1-150)$$

$$\Lambda_{ba} = \frac{\tilde{v}_{aL}^0}{\tilde{v}_{bL}^0} \cdot \exp \left(-\frac{\lambda_{ab} - \lambda_{bb}}{R \cdot T} \right). \quad (1.1-151)$$

Zur Lösung dieser Gleichungen benötigt man zwei unbekannte Größen, nämlich die beiden Differenzen aus den Wechselwirkungsenergien λ_{aa} , λ_{bb} und λ_{ab} , welche sich allgemein bisher nicht vorausberechnen lassen. Die Größen \tilde{v}_{aL}^0 und \tilde{v}_{bL}^0 sind die Molvolumina der beiden reinen Komponenten. Der große Vorteil der *Wilson-Gleichung* besteht darin, dass die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten recht gut beschrieben wird. Nachteile bei der *Wilson-Gleichung* sind zum einen, dass sich damit nicht Maxima oder Minima von Aktivitätskoeffizienten beschreiben lassen. Dieses Verhalten tritt z. B. bei Gemischen von Chloroform mit Alkohol auf; zum anderen ergeben sich Schwierigkeiten, wenn ein System eine Mischungslücke besitzt. In diesem Fall ist die UNIFAC-Methode (Fredenslund 1977) recht leistungsfähig, welche es gestattet auf der Basis von Beiträgen einzelner Molekülgruppen auf halbtheoretischem Weg Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Die Ansätze nach Wilson, NRTL und UNIFAC erlauben auch die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in mehrkomponentigen ($k > 2$) Gemischen.

Die hier geschilderte Methode der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus der freien Exzessenthalpie ist die derzeit vorherrschende Methode zur Modellierung des Phasengleichgewichtes nichtidealster Gemische. Dabei muss man sich jedoch im Klaren sein, dass diese Methode im Kern nur eine thermodynamisch konsistente Interpolation von Messwerten darstellt. Auch können damit nur Nichtidealitäten in der flüssigen Phase erfasst werden. Treten auch Nichtidealitäten in der Gasphase auf (z. B. bei hohen Drücken), so ist die Verwendung von Zustandsgleichungen vorzuziehen.

1.1.4.5 Fugazität und Fugazitätskoeffizient, Gleichgewichtskonstante

Thermodynamische Gleichgewichte von Dampfgemischen mit realem Verhalten der Dampfphase lassen sich nur dann vorausberechnen, wenn der Fugazitätskoeffizient allgemein bekannt ist. Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände hängt das reale Verhalten vom reduzierten Druck p_r und von der reduzierten Temperatur T_r ab. In der Nähe des kritischen Punktes ($p_r > 0,6$) wird es stets schwierig, den Fugazitätskoeffizienten für Gase beliebiger Art vorauszuberechnen. Die besonderen Eigenschaften eines Gases (z. B. nicht, wenig oder stark assoziierte Moleküle) lassen sich recht gut durch den Realgasfaktor Z_c am kritischen Punkt beschreiben. Manche Stoffe besitzen einen Wert von 0,27 für diese Größe (Hecht et al. 1966), also

$$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = 0,27. \quad (1.1-152)$$

In Abb. 1.1-27 ist der Fugazitätskoeffizient abhängig vom reduzierten Druck mit der reduzierten Temperatur als Parameter dargestellt. Das Diagramm enthält auch die Sättigungslinie oder Dampfdruckkurve, welche am kritischen Punkt endet. Beträgt der kritische Realgasfaktor nicht 0,27, so lässt sich der Fugazitätskoeffizient nach der folgenden empirischen Beziehung umrechnen:

$$\left(\frac{f}{p}\right)' = \left(\frac{f}{p}\right) 10^{D(Z_c - 0,27)}. \quad (1.1-153)$$

Werte für die Größe D findet man in (Hougen et al. 1959). Wegen weiterer Informationen über das Gasverhalten sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen (Perry und Chilton 1973).

Die Gleichgewichtskonstante $K_i = \tilde{y}_i^*/\tilde{x}_i$ lässt sich allgemein aus Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten berechnen, solange man sich noch nicht in der Nähe des kritischen Punktes befindet ($p_r < 0,6$). Mit den Fugazitätskoeffizienten

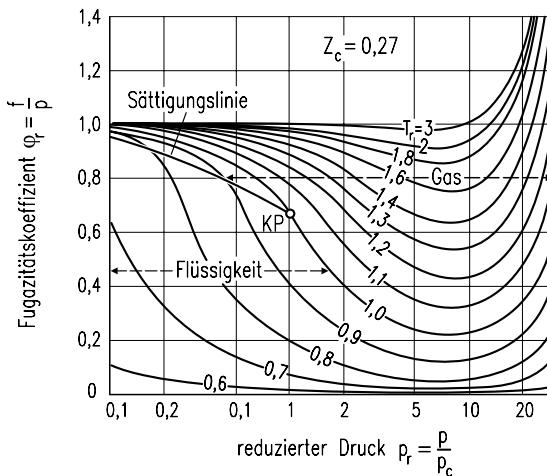


Abb. 1.1-27: Fugazitätskoeffizient abhängig vom reduzierten Druck mit der reduzierten Temperatur als Parameter für einen kritischen Realgasfaktor von 0,27.

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i} \text{ beim Gesamtdruck } p \quad (1.1-154)$$

sowie $\varphi_i^0 = f_i^0 / p_i^0$ beim Sättigungsdruck p_i^0 der reinen Komponente i erhält man (Perry und Chilton 1973):

$$K_i \equiv \frac{\tilde{y}_i^*}{\tilde{x}_i} = \frac{\gamma_i \cdot \varphi_i^0 \cdot p_i^0}{\varphi_i \cdot p} \cdot \exp \left[\int_{p_i^0}^p \frac{\tilde{v}_{iL}^0}{\tilde{R} \cdot T} dp \right]. \quad (1.1-155)$$

Hierin ist die Größe \tilde{v}_{iL}^0 das molare Volumen der reinen flüssigen Komponente i . Da sich dieses Volumen nur wenig mit dem Druck ändert, erhält man mit einem Mittelwert $(\tilde{v}_{iL}^0)_m$ (Schmidt et al. 1977)

$$K_i \equiv \frac{\tilde{y}_i^*}{\tilde{x}_i} = \frac{\gamma_i \cdot \varphi_i^0 \cdot p_i^0}{\varphi_i \cdot p} \cdot \exp \left[\frac{(\tilde{v}_{iL}^0)_m \cdot (p - p_i^0)}{\tilde{R} \cdot T} \right]_T. \quad (1.1-156)$$

Damit ist die Berechnung des Phasengleichgewichtes auf der Basis von Aktivitätskoeffizienten und Stoffdaten der reinen Komponente i möglich.

Das Verhalten von Gasgemischen in der Nähe des kritischen Punktes muss experimentell ermittelt werden. Häufig besitzt der kritische Druck eines Gemisches einen höheren Wert als derjenige der beiden reinen Komponenten. Dies soll am Beispiel des Gemisches Methan/Äthan gezeigt werden. In Abb. 1.1-28 sind die Dampfdrücke

cke von Methan und Äthan abhängig von der Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind die Siede- und Taulinie eines Methan/Äthan-Gemisches mit dem Molanteil von $\tilde{z}_a = 0,5$ eingetragen. Der kritische Punkt befindet sich auf der Linie dieser Punkte für verschiedene konzentrierte Gasgemische. Diese Linie verläuft zwischen den kritischen Punkten der reinen Stoffe und besitzt ein ausgeprägtes Maximum. Zwischen der Siede- und der Taulinie befindet sich das zweiphasige Gebiet, in welchem eine Flüssigkeit und ein Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. In diesem Gebiet lassen sich Linien gleichen Dampfgehaltes oder bestimmte Flüssigkeits-/Dampfverhältnisse L/G eintragen. Interessant ist das Phänomen der retrograden Kondensation und Verdampfung. Gemäß der gestrichelten Linie in Abb. 1.1-28 ist es möglich, ein Gemisch durch Drucksenkung bei konstanter Temperatur zunächst teilweise zu kondensieren und dann wieder zu verdampfen.

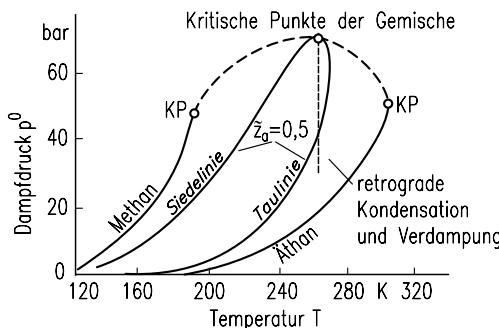


Abb. 1.1-28: Dampfdruckkurve von Methan und Äthan sowie die Siede- und Taulinie dieses Gemisches für einen Molanteil $\tilde{z}_a = 0,5$ (Hougen et al. 1959).

Verhält sich ein Gemisch flüssigkeitsseitig ideal, bietet es sich an, die Gleichgewichtskonstante abhängig vom Gesamtdruck mit der Temperatur als Parameter darzustellen. Die Abb. 1.1-29 zeigt ein derartiges Diagramm in einem doppeltlogarithmischen Netz wiederum für das Gemisch Methan/Äthan. Gemäß der Gleichung

$$K_i^{id} = \frac{p_i^0}{p} \quad (\text{mit } \gamma_i = 1) \quad (1.1-157)$$

muss die Gleichgewichtskonstante umgekehrt proportional zum Druck p sein, solange das *Gesetz idealer Gase* erfüllt ist. Es zeigt sich, dass die Abweichungen mit zunehmendem Druck größer werden. In diesem Bereich erzielt man erheblich bessere Ergebnisse, wenn an Stelle des Druckes mit Fugositäten gerechnet wird.

Bei noch höheren Drücken in der Nähe des Konvergenzdruckes bei $K = 1$ wird diese Berechnungsmethode ebenfalls ungenau, so dass nur noch das Experiment

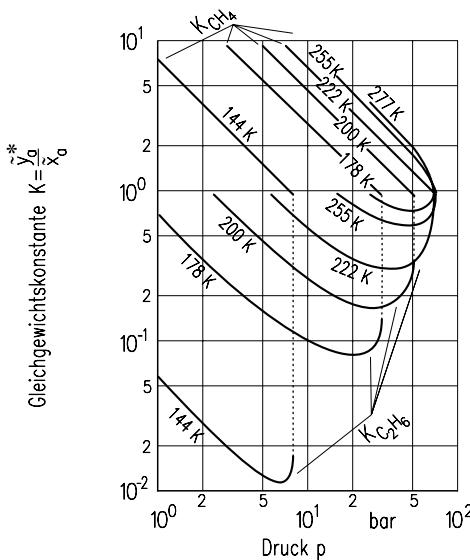


Abb. 1.1-29: Gleichgewichtskonstante abhängig vom Druck für das binäre Gemisch Methan/Äthan (Förg und Stichlmair 1969).

genaue Werte liefert. Die Fugazität der i -ten Komponente ist wegen des sogenannten „Presseffektes“ größer als der Dampfdruck bei der gleichen Temperatur.

1.2 Flüssigkeit/Flüssigkeit-Systeme

In Flüssigkeit/Flüssigkeit-Systemen interessieren zum einen die gegenseitige Löslichkeit und zum anderen die Konzentration der beiden im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phasen. Auch in diesem Fall sind natürlich die vorher dargestellten Grundlagen der Mischphasenthermodynamik anwendbar. Wichtig für die Durchführbarkeit einer Flüssig/flüssig-Extraktion ist z. B. die Frage, ob eine Mischungslücke vorliegt und über welchem Konzentrationsbereich sie sich, abhängig von der Temperatur, erstreckt. Hierzu sind in Abb. 1.2-1 drei Beispiele angegeben. Es ist jeweils die Löslichkeitstemperatur abhängig vom Massenanteil dargestellt. Der Buchstabe z kennzeichnet die Zusammensetzung eines 1- oder 2-phasigen Gemisches. Das binäre Gemisch Ameisensäure/Benzol besitzt eine obere kritische Lösungstemperatur, während das Gemisch Di-n-Propylamin/Wasser eine untere kritische Temperatur aufweist. Schließlich ist noch das System Nikotin/Wasser angegeben, welches durch eine obere und eine untere kritische Temperatur gekennzeichnet ist. Auch aus diesem Diagramm lässt sich jeweils für eine bestimmte Gesamtkonzentration z der beiden Phasen und für eine Temperatur angeben, wie

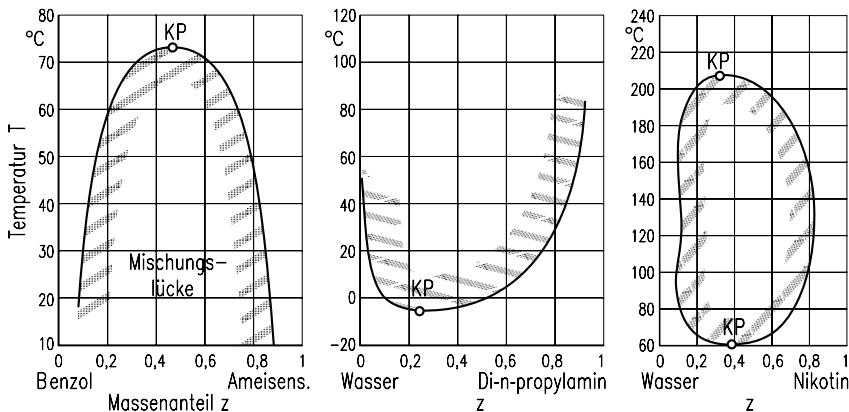


Abb. 1.2-1: Mischungslücken verschiedener binärer Gemische mit oberem kritischen Punkt (links), unterem kritischen Punkt (Mitte) sowie oberem und unterem kritischen Punkt (rechts).

konzentriert die beiden flüssigen Phasen sind und welche Mengenanteile der beiden Phasen vorliegen.

Bei der Flüssig/flüssig-Extraktion wird ein zu gewinnender Stoff B aus einer flüssigen Phase in eine andere flüssige Phase übertragen. Die abgebende Phase wird Raffinat-, die aufnehmende Phase Extraktphase genannt. Die Raffinatphase besteht aus dem Trägerstoff T und dem zu gewinnenden Stoff B , während die Extraktphase das reine Lösungsmittel L , und ebenfalls den Stoff B enthält. Massenanteile bzw. Massenbeladungen der Komponenten i in der Raffinatphase werden mit x_i bzw. X_i , diejenigen in der Extraktphase mit y_i bzw. Y_i gekennzeichnet. Somit sind mindestens drei Komponenten an diesem Verfahren beteiligt. Zur Darstellung derartiger Systeme –Extrakt y , Raffinat x – ist ein Dreieckskoordinatennetz geeignet, wie es in Abb. 1.2-2 für das System Wasser/ Benzol/Essigsäure dargestellt ist. Die drei reinen Komponenten werden durch die Eckpunkte des Dreiecks repräsentiert. Bei drei Komponenten sind drei binäre Gemische möglich. Im vorliegenden Fall sind dies die Zweistoffgemische Wasser/Benzol, Essigsäure/Wasser und Essigsäure/Benzol. Jede Seitenlinie repräsentiert das jeweilige binäre Gemisch und ist entsprechend dem Massenanteil zwischen 0 und 1 unterteilt. Die Grundlinie stellt das Gemisch Wasser/Benzol dar, welches eine Mischungslücke nahezu über den ganzen Konzentrationsbereich besitzt. Die linke Seitenlinie entspricht dem binären Gemisch Essigsäure/Wasser, deren Komponenten in jedem Verhältnis bei der angegebenen Temperatur von 25 °C mischbar sind. Dies trifft auch für das Zweistoffgemisch Essigsäure/Benzol zu, welches auf der rechten Seitenlinie wiedergegeben wird.

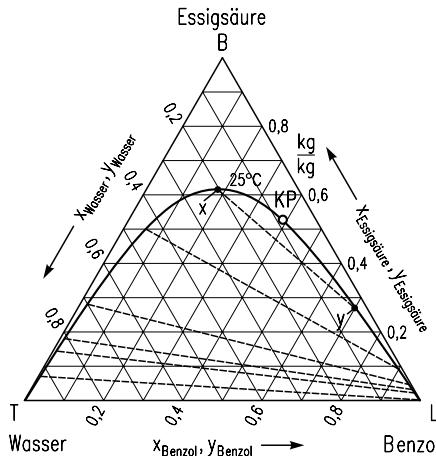


Abb. 1.2-2: Dreieckskoordinatennetz des Gemisches Wasser/Benzol/Essigsäure für 25 °C.

Wir wollen nun alle drei Komponenten mischen und unterstellen, dass sich entweder ein einphasiges oder ein zweiphasiges flüssiges System bildet. Die beiden Gebiete werden durch die sog. Binodalkurve voneinander getrennt. Unterhalb dieser Kurve zerfällt ein ternäres Gemisch in zwei flüssige Phasen. Die wasserreiche wird auch Raffinatphase und die benzolreiche Extraktphase genannt, wenn ein Stoff *B* z. B. Essigsäure aus dem Wasser mit Hilfe des Extraktionsmittels Benzol extrahiert wird. Jeder Punkt unterhalb der Binodalkurve mit der Zusammensetzung z_i zerfällt in die benzolreiche Extraktphase mit der Zusammensetzung y_i^* und die wasserreiche Raffinatphase mit der Zusammensetzung x_i . Die gestrichelten Verbindungsgeraden zwischen den Punkten x_i und y_i^* durch einen Punkt z_i werden Konoden genannt.

Der Verlauf der Binodalkurve ist in starkem Maße temperaturabhängig. In Abb. 1.2-3 sind die Binodalkurven für das System Hexan, Anilin und Methylcyclopentan für die Temperaturen 25 °C und 45 °C eingetragen. Bei 25 °C bildet das binäre Gemisch Anilin/Methylcyclopentan eine Mischungslücke aus, welche bei 45 °C verschwunden ist. Die Konoden fallen von links nach rechts stark ab, was bedeutet, dass die anilinreiche Phase erheblich ärmer an Methylcyclopentan ist als die hexanreiche. Mit zunehmenden Methylcyclopentangehalten verkürzen sich die Konoden immer mehr und schrumpfen schließlich zum kritischen Punkt.

Bei sehr vielen Gemischen wird das zweiphasige Gebiet mit steigender Temperatur kleiner. Dies trifft z. B. für das Gemisch Phenol/Wasser/Aceton zu, welches in Abb. 1.2-4 dargestellt ist. Das bei 30 °C recht umfangreiche Zweiphasengebiet ist bei 87 °C erheblich geschrumpft und verschwindet bei 92 °C.

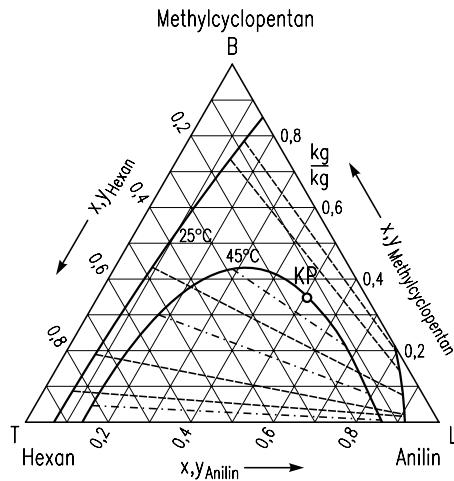


Abb. 1.2-3: Dreieckskoordinatennetz des Systems Hexan/Anilin/Methylcyclopentan.

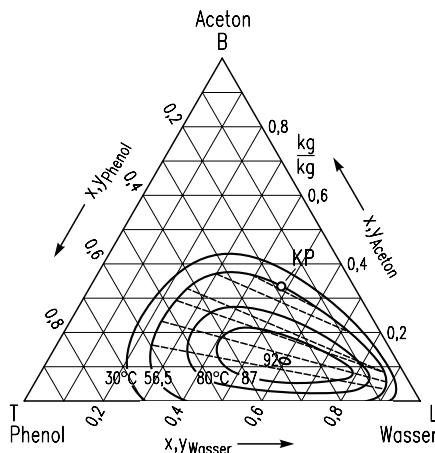


Abb. 1.2-4: Dreieckskoordinatennetz des Systems Phenol/Wasser/Aceton; es enthält Binnendunkurven für verschiedene Temperaturen.

Es gibt einige Gemische, bei welchen alle drei binären Systeme eine Mischungslücke aufweisen. Hierzu zählen z. B. die Gemische Wasser/Äther/Bernsteinnitril, sowie Perfluortributylamin/Nitroäthan/Trimethylpentan. Die Abb. 1.2-5 enthält Angaben über das letzte Gemisch für 25 °C und 1 bar. In der Nähe der Eckpunkte existieren drei einphasige Gebiete. Hier ist eine volle Löslichkeit aller drei Komponenten gegeben. In den zweiphasigen Gebieten sind Konoden eingetragen, welche gestatten, irgendeinen Punkt in die beiden realen Phasen zu zerlegen. Schließlich existiert in der Mitte ein dreiphasiges Gebiet, welches in die realen Phasen entspre-

chend den Eckpunkten dieses Gebietes zerfällt. Ist die Gesamtzusammensetzung des dreiphasigen Systems bekannt, so lassen sich zum einen die Konzentrationen der drei Phasen ablesen; zum anderen ist es möglich, durch eine zweimalige aufeinanderfolgende Anwendung des *Hebelgesetzes* oder der Mischungsregel die Massenverhältnisse der drei Phasen zu ermitteln.

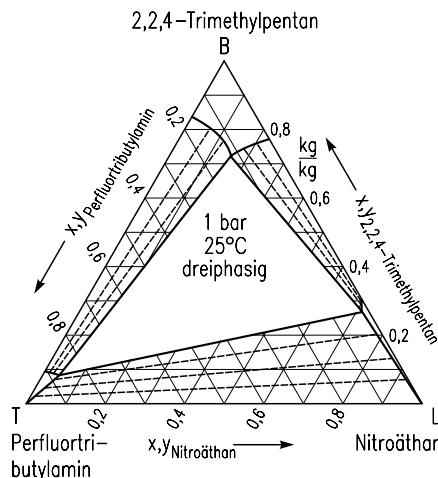


Abb. 1.2-5: Dreieckskoordinatennetz des Systems Perfluortributylamin/Nitroäthan/Trimethylpentan (Landolt-Börnstein, 2. Bd 2. Tl a).

Es gibt Systeme, bei denen das Lösungsmittel kaum Trägerstoff löst und umgekehrt. Die Mischungslücke erstreckt sich nahezu über den ganzen Konzentrationsbereich, wie es etwa beim System Wasser/Benzol der Fall ist. Liegen dann nur kleine Konzentrationen des zu extrahierenden Stoffes *B* vor, so ist die Konzentration x_B in der Raffinatphase der Konzentration y_B^* in der Extraktphase proportional. Es gilt das sog. *Nernstsche Verteilungsgesetz*, welches für verdünnte Lösungen gut erfüllt ist.

Mit der Gleichgewichtskonstanten K_B erhält man für die Komponente *B*

$$K_B = y_B^*/x_B. \quad (1.2-1)$$

Die Gleichgewichtskonstante des *Nernstschen Gesetzes* lässt sich berechnen, wenn das reale Verhalten der Komponente *B* in der Raffinatphase und in der Extraktphase bekannt ist. Der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten hängt nach der Wilson-Gleichung von der Konzentration und der Temperatur ab und nimmt für die Konzentration $x_B \rightarrow 0$ und $y_B \rightarrow 0$ bei konstanter Temperatur einen bestimmten Wert an, den sog. Grenzwert.

$$\begin{aligned}\ln(\gamma_B)_x &= -\ln \Lambda_{BT,x} + 1 - \Lambda_{TB,x} && \text{(Raffinatphase)} \\ \ln(\gamma_B)_y &= -\ln \Lambda_{BT,y} + 1 - \Lambda_{TB,y} && \text{(Extraktphase)}\end{aligned}\quad (1.2-2)$$

Somit lassen sich für die Aktivitätskoeffizienten folgende vereinfachten Gleichungen schreiben:

$$\begin{aligned}(\gamma_B)_x &= \exp(1 - \Lambda_{TB,x} - \ln \Lambda_{BT,x}) \\ (\gamma_B)_y &= \exp(1 - \Lambda_{TB,y} - \ln \Lambda_{BT,y}).\end{aligned}\quad (1.2-3)$$

Andernfalls folgt wegen der Gleichheit der Aktivitäten in beiden flüssigen Phasen

$$(a_B)_x = (a_B)_y \quad \text{oder} \quad (\gamma_B)_x \cdot x_B = (\gamma_B)_y \cdot y_B^*. \quad (1.2-4)$$

Somit erhält man schließlich

$$K_B = \frac{y_B^*}{x_B} = \frac{\exp(1 - \Lambda_{TB,x} - \ln \Lambda_{BT,x})}{\exp(1 - \Lambda_{TB,y} - \ln \Lambda_{BT,y})} = \text{const.} \quad (1.2-5)$$

Diese Gleichung ist identisch mit dem *Nernstschen Gesetz*.

1.3 Flüssigkeit/Feststoff-Systeme

Kühlt man Lösungen ab, fällt bei einer bestimmten Temperatur Feststoff aus. In solchen Gemischen stehen eine feste und eine flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht. Wir folgen der vereinbarten Regel und kennzeichnen die Zusammensetzung der flüssigen, energiereichen Phase durch den Mol- bzw. Massenanteil \tilde{y} bzw. y und die Zusammensetzung der festen, energiearmen Phase durch den Mol- bzw. Massenanteil \tilde{x} bzw. x .

Die Sättigungskonzentration eines Stoffes in einem Lösungsmittel wird experimentell dadurch ermittelt, dass die maximal lösliche Menge bestimmt wird. Die Abb. 1.3-1 zeigt einige Löslichkeitskurven für Anhydrate, und in Abb. 1.3-2 sind weitere Kurven für Hydrate dargestellt. Häufig nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, doch gibt es auch Systeme, bei welchen die Sättigungskonzentration ungefähr konstant bleibt oder mit steigender Temperatur fällt. Im Falle von Hydraten besitzt die Löslichkeitskurve einen Knick, wenn sich die Zahl der pro Molekül an gelöstem Stoff eingebauten Lösungsmittelmoleküle ändert.

Sind in einem Lösungsmittel zwei Stoffe gelöst, bietet sich eine Darstellung in einem gleichseitigen Dreieckskoordinatennetz an. An den Seitenlinien werden Mol- oder Massenbrüche der drei Komponenten aufgetragen. In Abb. 1.3-3 ist das

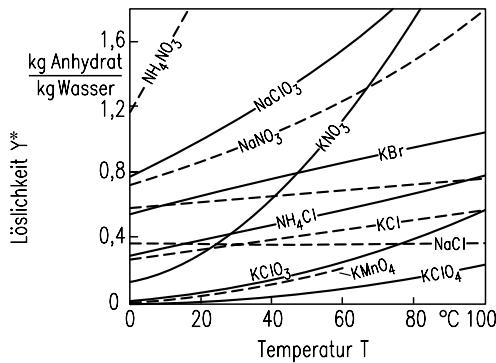


Abb. 1.3-1: Löslichkeitskurven einiger Anhydrate.

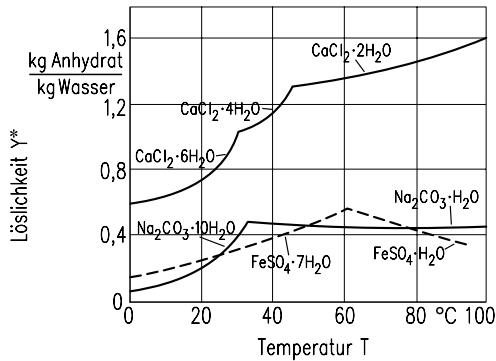


Abb. 1.3-2: Löslichkeitskurven einiger Hydrate.

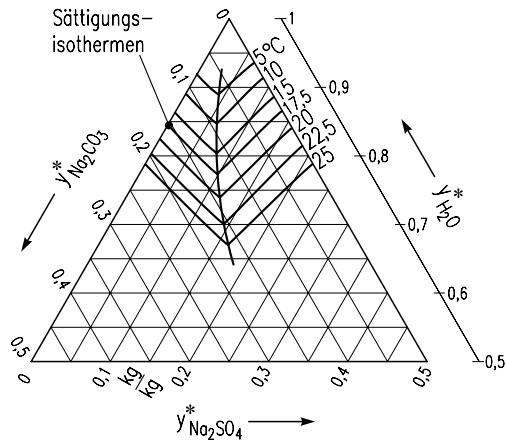


Abb. 1.3-3: Dreiecksdiagramm des Systems Natriumcarbonat-Natriumsulfat-Wasser.

Dreistoffsysteem Natriumkarbonat und Natriumsulfat in Wasser dargestellt. Das Gebiet oberhalb der Sättigungsisotherme bis zur Wasserecke ist das Untersättigungsfeld, in welchem eine klare Lösung vorliegt. Die Zusammensetzung der ternären Lösung entscheidet darüber, ob im Übersättigungsfeld Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ausfällt.

Da es keine klare Trennungsline zwischen den Kristallisationen aus Lösungen und Schmelzen gibt, zeigen sich solche Abgrenzungsschwierigkeiten auch bei der Diskussion von Phasen-Zustandsdiagrammen. Fällt aus einem binären, realen flüssigen Gemisch nur eine Komponente rein aus, spricht man von einer Kristallisation aus einer Lösung. Wenn sich allerdings ein Zweistoffgemisch nahezu ideal verhält, fallen bei der Kristallisation Mischkristalle an. Dann ist es üblich, von Schmelzkristallisation zu sprechen. Die Begriffe Eutektikum (Griechisch: wohlgeformt) und Peritektikum (Griechisch: umhüllt) sollen anhand von Gleichgewichts-Diagrammen näher erklärt werden. Nach (Rittner und Steiner 1985) können bei binären Gemischen zwei Hauptgruppen unterschieden werden (siehe Abb. 1.3-4):

- Systeme mit Eutektikum E,
- Systeme mit Mischkristallbildung,

wobei die zuletzt genannten nach (Rozeboom 1982) nochmals in fünf Untergruppen gegliedert werden:

- Typ I: A und B bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen (z. B. Anthracen/Carbazol) (Funakubo 1950),
- Typ II: A und B bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, jedoch modifiziert durch ein Maximum (z. B. D-Carvoxim/L-Carvoxim) (Reinhold und Kircheisen 1926),
- Typ III: A und B bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, jedoch modifiziert durch ein Minimum (z. B. m-Chlornitrobenzol/m-Fluornitrobenzol) (Hasselblatt 1913),
- Typ IV: A und B bilden eine Mischkristallreihe, unterbrochen durch ein Peritektikum (z. B. Eikosanol/Hexakosanol) (Schildknecht 1964),
- Typ V: A und B bilden eine Mischkristallreihe, unterbrochen durch ein Eutektikum (z. B. Azobenzol/Azoxybenzol) (Polaczowa et al. 1954).

Ein Gemisch mit der Konzentration des Eutektikum kristallisiert bei der Unterschreitung der eutekischen Temperatur unter Bildung von einheitlichen Mischkristallen, d. h. die beiden Mischkristallarten kristallisieren gleichzeitig aus. Bei einer peritektischen Erstarrung kristallisiert zuerst eine Phase, um die dann die andere erstarrt.

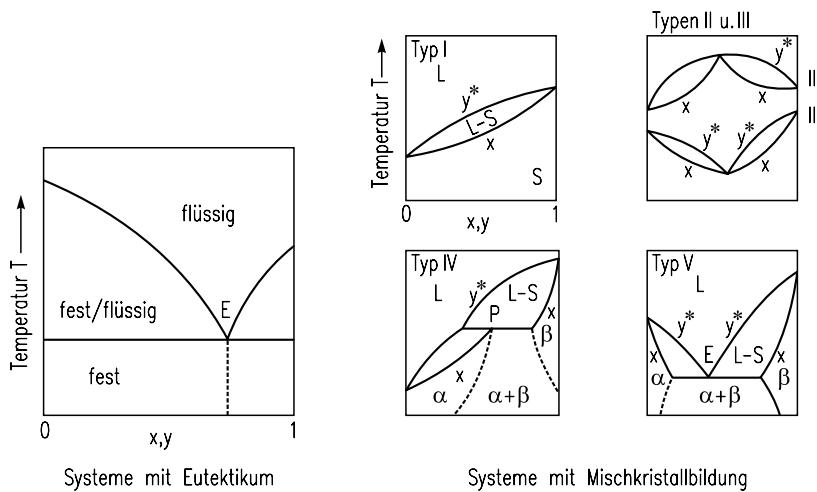


Abb. 1.3-4: Phasendiagramme von binären eutektischen (links) und mischkristallbildenden (rechts) Systemen; α , β : Kristallmodifikationen; E: Eutektikum; P: Peritektikum.

In der Praxis treten überwiegend eutektische Systeme auf, gefolgt von Stoffpaaren mit lückenloser Mischkristallbildung (Typ I). Die Systeme sollen anhand der Abb. 1.3-5 an einigen konkreten Beispielen etwas näher erläutert werden.

Die Übersichtstafel dieses Bildes enthält einige Flüssigkeits-Feststoff-Gleichgewichte. Links im Bild ist jeweils das Schmelzdiagramm abhängig vom Mol- oder Massenanteil dargestellt, während rechts das Gleichgewicht angegeben ist, also der Zusammenhang zwischen der Konzentration y^* in der flüssigen und der Konzentration x in der festen Phase. Die obere Zeile gilt für ein nahezu ideales Gemisch mit vollkommener Löslichkeit, die mittlere Zeile für ein Gemisch mit einer Teillöslichkeit, während das untere Gemisch keinerlei Löslichkeit der Komponenten besitzt. Die links stehenden Löslichkeitsdiagramme enthalten eine Schmelzlinie gemäß der Konzentration y^* und eine Erstarrungslinie entsprechend der Konzentration x .

Da ein im Gleichgewicht befindliches System in beiden Phasen die gleiche Temperatur aufweisen muss, kann man zu jedem Wert y^* den dazugehörigen Wert x ableSEN und dann im rechts stehenden Gleichgewichtsdiagramm darstellen. Kühlt man eine homogene Lösung ab, lässt sich aus dem linken Diagramm z. B. angeben, bei welcher Temperatur der erste Kristall sich bildet und welche Konzentration dieser aufweist. Weiterhin folgt, welche Konzentration der flüssigen Phase im Gleichgewicht mit der Festphase steht, wie groß die Anteile von Flüssigkeit und Feststoff sind und welche Zusammensetzung der letzte Flüssigkeitstropfen besitzt, bevor dieser erstarrt. Diese Diagramme erinnern nicht nur an Siede- und Taulinien von

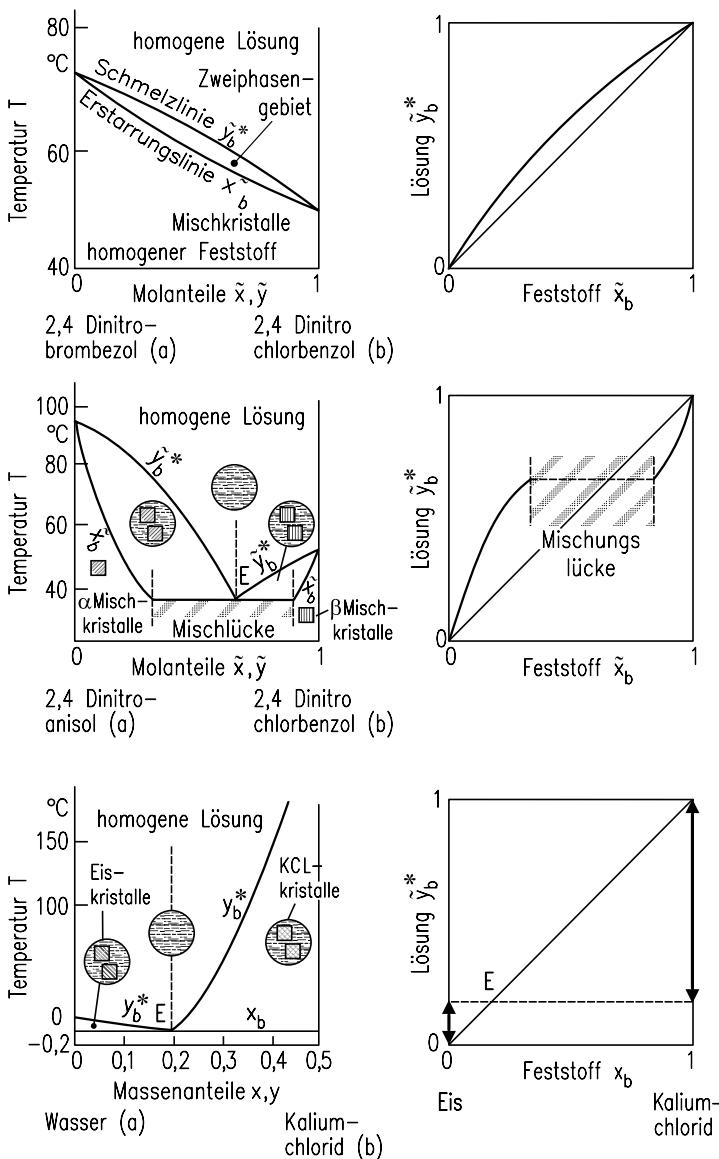


Abb. 1.3-5: Linke Spalte: Schmelz- und Erstarrungstemperatur abhängig vom Anteil \tilde{x}_b bzw. x_b in der festen und \tilde{y}_b^* bzw. y_b^* in der flüssigen Phase. Rechte Spalte: Gleichgewichtsdiagramme, in denen der Anteil in der Flüssigkeit abhängig vom Anteil im Feststoff dargestellt ist; obere Zeile: Ideales Verhalten; mittlere Zeile: System mit Mischungslücke; untere Zeile: System mit vollständiger Unlöslichkeit im ganzen Konzentrationsbereich.

Dampf- und Flüssigkeits-Gleichgewichten, sondern erlauben auch analoge Anwendungen (Mischungsregel, Hebelgesetz).

Liegt nun eine Mischungslücke vor, so treten auch in diesem Fall eine Erstarrungs- und Schmelzlinie auf, welche sich im Eutektischen Punkt berühren. Bei einer bestimmten Temperatur stehen ein fester Stoff mit der Zusammensetzung x und ein flüssiger mit der Zusammensetzung y^* im Gleichgewicht. Der Eutektische Punkt teilt den ganzen Konzentrationsbereich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt ist ein bestimmter Stoff in der flüssigen Phase höher konzentriert als in der festen Phase, während es im zweiten Abschnitt gerade umgekehrt ist. Bei der Temperatur des Eutektischen Punktes liegt eine Flüssigkeit mit der Konzentration dieses Punktes vor. Die in Abb. 1.3-4 eingezeichneten kleinen Bilder sollen verdeutlichen, wann es sich um ein einphasiges flüssiges oder festes System handelt, wann ein zweiphasiges Feststoff/Flüssigkeit-System vorliegt und ob Mischkristalle auftreten.

Schließlich ist in der unteren Zeile das System Kaliumchlorid in Wasser dargestellt. In diesem Fall erstreckt sich die Mischungslücke über den ganzen Konzentrationsbereich. Auch dieses System besitzt einen Eutektischen Punkt. Kühlt man z. B. eine wässrige KCl-Lösung mit einem Massenanteil kleiner als 0,2 ab, so entstehen unterhalb der Schmelzlinie Kristalle mit $x \approx 0$, also nahezu reine Wasserkristalle. Dieses Verhalten wird z. B. bei der Meerwasserentsalzung durch Ausfrieren genutzt. Das rechts angegebene Gleichgewichtsdiagramm zeigt, dass sich die Mischungslücke über den ganzen Konzentrationsbereich erstreckt. Bezuglich der thermischen Trennung ist zu bemerken, dass bei einem eutektischen System zwar jeweils nur eine Komponente rein ausfällt, bei Systemen mit lückenloser Mischkristallbildung aber grundsätzlich beide Komponenten rein zu erhalten sind.

Handelt es sich um ein eutektisches Gemisch, kann zu beiden Seiten des Eutektischen Punktes (vgl. Abb. 1.3-4) jeweils eine Komponente in einer einzigen theoretischen Trennstufe rein gewonnen werden. Die Vorausberechnung von Flüssigkeit/Feststoff-Systemen scheiterte bisher oft daran, dass Aktivitätskoeffizienten oder Phasenänderungs- und Mischungswärmen nicht verfügbar sind.

Kristallisationsvorgänge in Zweistoffsystmen lassen sich vorteilhaft in Enthalpie-Konzentrations-Diagrammen darstellen, in welchen die molare Enthalpie \tilde{h} oder die spezifische Enthalpie h eines Gemisches über dem Molen- bzw. Massenbruch aufgetragen wird. Der Vorteil solcher Diagramme besteht darin, dass sich Massen-Stoff- und Energiebilanzen bequem ohne größeren Rechenaufwand formulieren und Probleme lösen lassen. Eine geschlossene Darstellung der Erstellung und Verwendung von Enthalpie-Konzentrations-Diagrammen findet sich in Abschnitt 1.5.

1.4 Sorptionsgleichgewichte

Der Vorgang der Adsorption beruht auf den energetischen Eigenschaften von festen Grenzflächen. In der Grenzschicht der beiden Phasen wirken auf die Moleküle des Adsorbates negative wie auch positive Bindungskräfte, von denen die Dispersionskräfte und die elektrostatischen Kräfte die wichtigsten sind. Das Sorptionsgleichgewicht beschreibt den Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen der fluiden Phase und der kondensierten Adsorbatphase. Aus der fluiden Phase können dabei eine, zwei oder mehrere Komponenten adsorbiert werden.

1.4.1 Sorption einer Komponente

Vom Vorgang der Adsorption spricht man im Gegensatz zur Kondensation oder Kristallisation nur, solange die Fluidkonzentration \tilde{c}_i kleiner als die Sättigungskonzentration \tilde{c}_i^* ist. Dies bedeutet bei einem Gas, dass der Partialdruck p_i kleiner als der Sättigungsdruck p_i^0 bei der vorliegenden Temperatur ist. Im Fall einer Flüssigkeit muss die Konzentration \tilde{y}_i kleiner als die Sättigungskonzentration \tilde{y}_i^* der Lösung bei gegebener Temperatur sein. Es bietet sich somit an, zur Beschreibung des Gleichgewichtes die relative Sättigung $\varphi_i = p_i/p_i^0$ bzw. $\tilde{y}_i/\tilde{y}_i^*$ oder $\tilde{c}_i/\tilde{c}_i^*$ abhängig von der Beladung \tilde{X}_i der festen Phase darzustellen, s. Abb. 1.4-1. Die Kurve *a* zeigt ein ungünstiges Gleichgewicht für die Adsorption, weil bei einer bestimmten relativen Sättigung die Beladung gering ist. Dagegen beschreibt die Kurve *b* ein günstiges. Solange die relative Sättigung φ_i größer ist als der Gleichgewichtswert, läuft der Ausgleichsvorgang der Adsorption ab. Im anderen Fall wird die betreffende Komponente desorbiert. Ein für die Adsorption günstiges Gleichgewicht ist ungünstig für die Desorption.

Wird eine relative Sättigung von $\varphi_i = 1$ erreicht, tritt in Gasen Kondensation auf und in Flüssigkeiten Erstarrung oder Kristallisation. Handelt es sich, wie häufig bei

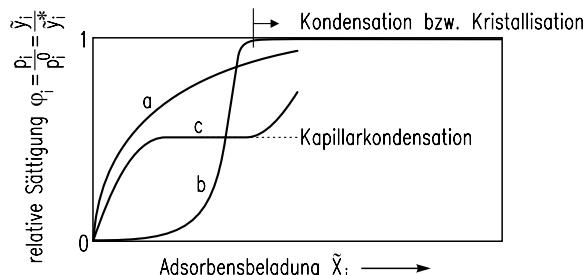


Abb. 1.4-1: Verschiedene Verläufe von Adsorptionsisothermen. Es ist die relative Sättigung abhängig von der Adsorbensbeladung dargestellt.

Adsorbentien um Kapillarsysteme mit sehr feinen Poren, ist schon bei relativen Sättigungen von weniger als 1 mit der sog. Kapillarkondensation zu rechnen. Denn nach der *Gleichung von Gibbs-Thomson* ist der Dampfdruck p_r^0 an einer konkaven Flüssigkeitsoberfläche kleiner als an einer ebenen, so dass der Sättigungsdruck schon bei $\varphi < 1$ erreicht wird, im Gegensatz zu ebenen Flüssigkeitsoberflächen. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich manchmal die Hysterese erklären, welche bei den Vorgängen der Adsorption und Desorption zuweilen auftritt; s. Abb. 1.4-2.

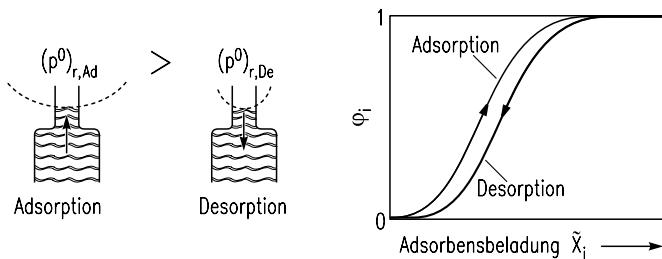


Abb. 1.4-2: Oberflächenkrümmung der Flüssigkeit in engen Kapillaren bei der Ad- und Desorption. Darstellung der Hysterese bei der Ad- und Desorption im Gleichgewichtsdiagramm.

Trocknungsgüter, welche in Kap. 9 besprochen werden, weisen häufig eine Hysterese auf. Eine Ursache hierfür besteht darin, dass im Falle der Adsorption der Radius der Flüssigkeitsoberfläche größer und damit auch der Dampfdruck größer ist als bei der Desorption. Adsorptionsgleichgewichte werden in der Form von Adsorptionsisothermen, Adsorptionsisobaren oder Adsorptionsisosteren dargestellt, s. Abb. 1.4-3, je nachdem ob Linien gleicher Temperatur T , gleichen Partialdruckes p_i bzw. gleicher Beladung \tilde{X}_i als Parameter gewählt werden.

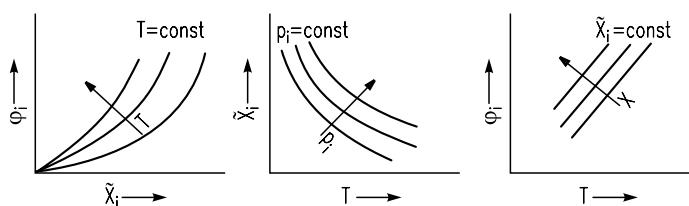


Abb. 1.4-3: Verschiedene Darstellungen des Adsorptionsgleichgewichtes. Links: Adsorptionsisothermen; Mitte: Adsorptionsisobaren; Rechts: Adsorptionsisosteren.

Die Wechselwirkungen zwischen der festen und der fluiden Phase sowie die verschiedenen möglichen Poresysteme haben sehr unterschiedliche Verläufe der Gleichgewichtsisothermen zur Folge. Zweckmäßig unterscheidet man 6 Typen gemäß Abb. 1.4-4. Für ein bestimmtes Adsorptiv-Adsorbens-System erhält man für verschiedene Gleichgewichts-Drücke bei konstanter Temperatur eine Adsorpti-

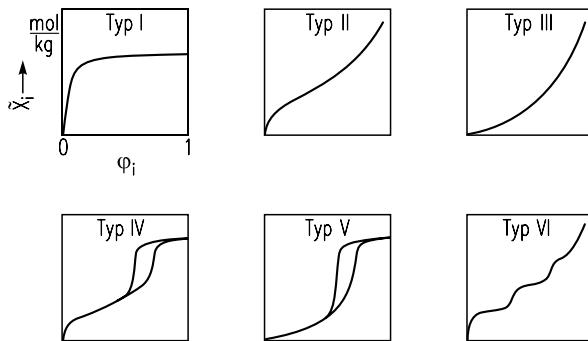


Abb. 1.4-4: IUPAC-Klassifizierung von Adsorptionsisothermen.

onisothe me. Die Mehrheit der Isothermen bei physikalischer Adsorption sind in die Typen I bis IV klassifizierbar, wie sie von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlen werden und in Abb. 1.4-4 zu sehen sind. Die Typen I bis V gehen zurück auf die Klassifizierung nach Brunauer, Deming, Deming und Teller (BDDT), 1940. Darin ist \tilde{X}_i die Adsorbat-Beladung des Festkörpers, φ_i der relative Druck mit

$$\varphi_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (1.4-1)$$

und p_i^0 ist der Dampfdruck des Adsorptivs bei der Temperatur T .

Typ I-Isothermen wölben sich weg von der φ_i -Achse und die Beladung erreicht einen Grenzwert für $\varphi_i \rightarrow 1$. Vom Typ I sind gewöhnlich die Adsorptionsisothermen organischer und anorganischer Gase und Dämpfe an mikroporösen Festkörpern wie Aktivkohle oder Zeolithen.

Typ II-Isothermen sind typisch für nicht- oder grobporeige Adsorbentien. Diese sind sowohl für Einschicht- als auch für Mehrschicht-Adsorption geeignet.

Typ III-Isothermen wölben sich zur φ_i -Achse hin und sind durch relativ starke Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gekennzeichnet.

Typ IV-Isothermen beinhalten — bedingt durch kapillare Kondensation — eine Hystereseschleife. Im Anfangsbereich gleicht der Typ IV dem Typ II, allerdings erreicht hier die Beladung \tilde{X}_i für $\varphi_i \rightarrow 1$ einen Grenzwert. Typ IV Isothermen beschreiben häufig mesoporöse Industrie-Adsorbentien.

Typ V-Isothermen ähneln denen vom Typ IV bei mittleren und hohen relativen Drücken. Am Anfang der Typ V-Isothermen sind schwache Adsorbat-Adsorbat-

Wechselwirkungen maßgebend. Ein solches Beispiel ist die Typ V-Isotherme von Wasser auf Aktivkohle (Brunauer et al. 1940).

Typ VI-Isothermen repräsentieren eine stufenweise Mehrschicht-Adsorption an einer ebenmäßigen Oberfläche. Beispiele für Typ VI-Isothermen sind Argon respektive Krypton an graphitischer Aktivkohle bei Temperaturen von flüssigem Stickstoffs.

Typ I repräsentiert ein günstiges, Typ III ein ungünstiges Gleichgewicht. Die Typen II und V besitzen einen Wendepunkt, der Kurventyp IV sogar zwei Wendepunkte.

Tabelle 1.4-1: Modellgleichungen für Adsorptionsisothermen.

Isothermengleichung	Henry-Grenzwert erfüllt ?	Sättigungs-Grenzwert erfüllt ?
Langmuir $\theta \equiv \frac{n}{n_{mon}} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$ mit $b = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi \tilde{M}RT \cdot n_{des, \Theta=1}}}$	ja	ja
n-Schicht BET (Brunauer, Emmet und Teller) $\theta \equiv \frac{n}{n_{mon}} = \frac{C \cdot \varphi_i \cdot [1 - (N+1) \cdot \varphi_i^N + N \cdot \varphi_i^{N+1}]}{(1 - \varphi_i) \cdot [1 + (C-1)\varphi_i - C \cdot \varphi_i^{N+1}]}$ mit $\varphi_i = \frac{p_i}{p_i^0}$	ja	hängt von N ab
Freundlich $n = K \cdot p^{1/m}$ mit $K = b^* \cdot n_{mon}$	nein (Ausnahme $m = 1$)	nein
Sips $\theta \equiv \frac{n}{n_{mon}} = \frac{b^* \cdot p^{1/m}}{1 + b^* \cdot p^{1/m}}$	nein (Ausnahme $m = 1$)	ja
Tóth $\theta \equiv \frac{n}{n_{mon}} = \frac{p}{\left(\frac{1}{K_T} + p^t\right)^{1/t}}$ Sonderfall: $t = 1 \Rightarrow$ s. Langmuir	ja	ja
Dubinin-Astakov $\frac{v}{v_{max}} = \exp\left[-\left(\frac{\tilde{R} \cdot T \cdot \ln(p^0/p)}{\tilde{e}}\right)^v\right]$ \tilde{e} ist eine charakteristische Energie; $v = 2 \Rightarrow$ s. Gleichung nach Dubinin-Radushkevich	nein	ja

Will man das Gleichgewicht mathematisch beschreiben, bieten sich die in Tabelle 1.4-1 angegebenen Beziehungen für Adsorptionsisothermen an.

Handelt es sich um eher flächige Adsorbentien (z. B. Aktivkohle), wird der Bedekungsgrad θ als quantitatives Maß des Adsorbats verwendet, wobei dieser Grad die Stoffmenge n bezogen auf die Menge n_{mon} bei einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche darstellt. Im Falle eher mikroporöser Feststoffe wird auch der Porenfüllungsgrad v/v_{max} benutzt, der den Wert 1 annimmt, wenn das Poresystem ganz gefüllt ist. Anstelle der Stoffmenge n in mol / m² werden häufig auch die auf die Masseneinheit des Adsorbens bezogenen Mol- oder Massenbeladungen \tilde{X}_i , X_i verwendet, vor allem dann, wenn die innere Oberfläche des Adsorbens nicht bekannt ist. Partialdruck p_i , relative Sättigung $\varphi_i = p_i/p_i^0$ und das Adsorptionspotential $\varepsilon = -\tilde{R} \cdot T \cdot \ln(p_i/p_i^0) = \tilde{R} \cdot T \cdot \ln(1/\varphi_i)$ dienen dazu, die Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase zu beschreiben. Im sog. Henry-Bereich, wenn der Partialdruck immer kleiner wird, sollte der Henrykoeffizient $He = n/p$ konstant sein. Nach Tabelle 1.4-1 erfüllen nur die Gleichungen nach Langmuir, Brunauer, Emmet und Teller sowie nach Tóth diese Bedingung. Dagegen nimmt die Beladung praktisch nicht mehr zu, wenn im Sättigungsbereich die Partialdrücke so groß werden, dass $\varphi_i \rightarrow 1$ geht. Diese Bedingung wird nur von den Gleichungen nach Langmuir, Tóth, Sips und Dubinin-Astakov in jedem Fall erfüllt.

Wenn das Adsorptionsgleichgewicht nur bei einer Temperatur (z. B. bei der Umgebungstemperatur) bestimmt wurde, gestattet die Beziehung nach Dubinin-Astakov, die Beladungen auf andere Temperaturen zu extrapoliieren, wenn das Adsorptionspotential ε abhängig vom Porenfüllungsgrad v/v_{max} aufgetragen wird, s. Abb. 1.4-5. Dies setzt voraus, dass die charakteristische Energie \tilde{e} und der Exponent ν kaum von der Temperatur abhängen, was bei einem und demselben Adsorbens häufig angenähert zutrifft. Die Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten der Komponente i folgt aus der *van't Hoffschen Gleichung*:

$$\left| \frac{\partial \ln p_i}{\partial (1/T)} \right|_{n_i = \text{const.}} = \left| \frac{\partial \ln He_i}{\partial (1/T)} \right|_{n_i = \text{const.}} = -\frac{\Delta h_i}{R} \quad (1.4-2)$$

Die Größe Δh_i ist die Differenz der Enthalpien des Adsorptivs i in der fluiden und in der Adsorbatphase, wobei Δh_i auch als Adsorptionswärme (Gase) oder Benetzungswärme (Flüssigkeiten) bezeichnet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Größe b in der *Langmuir-Gleichung* ($He \sim b$) ergibt sich zu

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_i}{R \cdot T}\right). \quad (1.4-3)$$

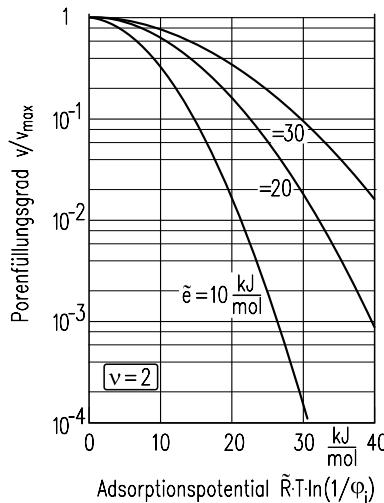


Abb. 1.4-5: Porenfüllungsgrad abhängig vom Adsorptionspotential mit $v=2$ nach Dubinin-Astakov.

Gemäß Gleichung (1.4-1) für die relative Sättigung

$$\varphi_i = \frac{p_i}{p_0} = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i = \gamma_i \cdot \frac{\tilde{X}_i}{1 + \tilde{X}_i} \quad (1.4-4)$$

steigt die Beladung mit der relativen Sättigung φ_i an. Ein Vergleich der Beziehungen für die Bindungswärme $\Delta h_{B,i}$ und die molare Mischungsenthalpie Δh_i :

$$\Delta h_{B,i} = -R \cdot \left[\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,x} \quad \text{und} \quad \Delta h_i = -R \cdot \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,x} \quad (1.4-5)$$

zeigt, dass sich die Bindungswärme $\Delta h_{B,i}$ auch als „Mischungswärme“ der Komponente i mit dem Adsorbens deuten lässt. Im Allgemeinen ist die Bindungswärme $\Delta h_{B,i}$ vom Molanteil \tilde{x}_i oder der Beladung \tilde{X}_i abhängig, so dass sich die Gleichung für $\Delta h_{B,i}$ nicht einfach integrieren lässt. Im Sonderfall einer konzentrationsunabhängigen Bindungswärme würde man

$$\varphi_i = C_1 \cdot \exp \frac{\Delta h_{B,i}}{R \cdot T} \quad (1.4-6)$$

erhalten. Somit nimmt die Beladung mit der relativen Sättigung φ_i zu und mit steigender Temperatur ab. Ähnlich wie der Dampfdruck eines reinen Stoffes lässt sich der Logarithmus des Partialdrucks p_i als Gerade über dem reziproken Temperaturmaßstab $1/T$ für eine konstante Beladung darstellen, s. Abb. 1.4-6. Dieses Bild

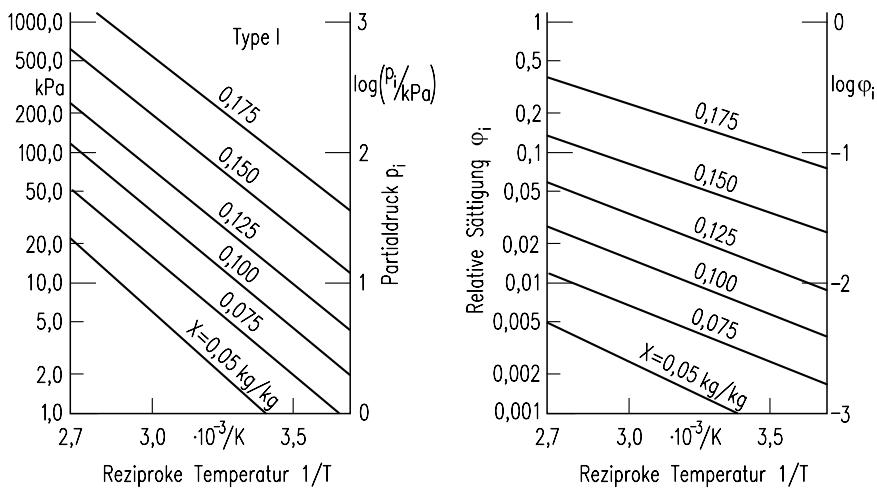


Abb. 1.4-6: Partialdruck abhängig von der reziproken Temperatur für Propan über Aktivkohle; Adsorbensbeladung als Parameter (links). Relative Sättigung abhängig von der reziproken Temperatur für Propan über Aktivkohle; Adsorptionsbeladung als Parameter (rechts).

zeigt das Gleichgewicht von Propan über Aktivkohle (Szepesy und Illes 1963). Der Partialdruck von Propan ist abhängig von der Temperatur wiedergegeben. Das Diagramm enthält Linien gleicher Beladung als Parameter, sog. Isosteren. Die Abb. 1.4-6 rechts zeigt entsprechend die relative Sättigung abhängig vom Kehrwert der absoluten Temperatur.

1.4.2 Phasenänderungs- und Bindungswärme

Sowohl die differentielle Phasenänderungs- oder Adsorptionswärme q wie auch die Bindungswärme Δh_B lassen sich aus dem Verlauf des Partialdruckes p_i bzw. der relativen Sättigung φ_i abhängig von der Temperatur bei konstanter Beladung berechnen. Die diesbezüglichen Gleichungen wurden bereits in Abschnitt 1.1.4 vorgestellt:

$$q_i = -R_i \cdot \left[\frac{\partial \ln p_i}{\partial (1/T)} \right]_X = R_i \cdot T \cdot \left[\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right]_X \quad (1.4-7)$$

$$\Delta h_{B,i} = -R_i \cdot \left[\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial (1/T)} \right]_X = R_i \cdot T \cdot \left[\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \ln T} \right]_X$$

Die Abb. 1.4-7 zeigt die Adsorptionswärme und die Bindungswärme von Propan auf Aktivkohle. Die Differenz dieser Wärmen ist die Kondensationswärme Δh_{GL} , welche bei hohen Beladungen gleich der Adsorptionswärme ist. Die Bindungswärme Δh_B lässt sich mit Hilfe des Steigungsmaßes der Isosteren in einem $\ln \rho$, $1/T$ -Diagramm berechnen, s. Abb. 1.4-6 rechts. Die differentielle Sorptionswärme q nimmt häufig bei konstanter Temperatur mit der Beladung ab. Dies trifft z. B. für Propan über Aktivkohle zu. Bei großen Beladungen nähert sich die differentielle Sorptionswärme immer mehr der Kondensationswärme, die Bindungswärme $\Delta h_B = q - \Delta h_{GL}$ verschwindet.

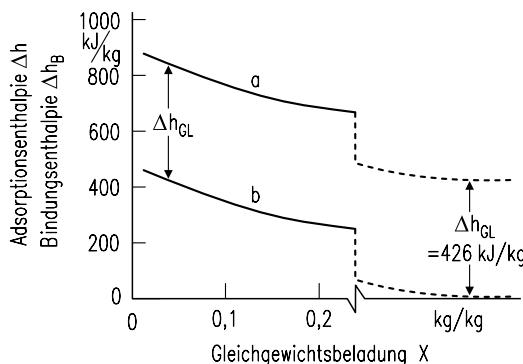


Abb. 1.4-7: Adsorptions- (Kurve a) und Bindungswärme abhängig von der Beladung für Propan über Aktivkohle.

Liegt eine Kapillarkondensation vor, lässt sich die Bindungswärme mit Hilfe der Beziehung von Thomson für die Dampfdruckabsenkung an konkaven Flüssigkeitsoberflächen berechnen. Man erhält mit dem Porenradius r :

$$\Delta h_B = \frac{2\sigma}{r \cdot \rho_L}. \quad (1.4-8)$$

Hierin ist ρ_L die Dichte der sorbierten Phase. Die Bindungswärme ist um so größer, je enger die Poren sind. Die bei der Adsorption freigesetzte und bei der Desorption erforderliche Phasenumwandlungswärme ist ein direktes Maß für die Adsorptionsenergie und charakterisiert die Größe der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens.

Die integrale Adsorptionswärme \bar{q} stellt die Wärmemenge dar, die freigesetzt wird, wenn die Masseneinheit des reinen Adsorbens durch eine bestimmte Masse des Adsorptivs belegt wird, so dass sich die Endbeladung X_1 einstellt. Dagegen wird die differentielle Adsorptionswärme q freigesetzt, wenn das mit X_1 vorbeladene Adsorbens noch eine weitere, sehr kleine Masse des Adsorptivs aufnimmt, so dass

sich die Beladung von X_1 auf $X_1 + dX$ ändert. Damit gilt folgender Zusammenhang zwischen der integralen und der differentiellen Adsorptionswärme:

$$\bar{q} = \frac{1}{X_1} \cdot \int_0^{X_1} q \, dX. \quad (1.4-9)$$

1.4.3 Adsorption von zwei und mehr Komponenten

Werden zwei Komponenten, also zwei Adsorptive an einem Adsorbens sorbiert, bieten sich zur Darstellung Dreieckskoordinaten an. Die Abb. 1.4-8 zeigt das Gleichgewicht des Systems Stickstoff/Sauerstoff auf Aktivkohle. Die Konoden verbinden Gleichgewichtspunkte und stellen Verbindungslien von Konzentrationen in der fluiden Phase (Stickstoff-Sauerstoff ohne Aktivkohle) und der festen Phase dar, welche aus allen drei Komponenten besteht. Verlaufen die Konoden nicht durch die Aktivkohleecke, so unterscheidet sich der Molanteil $\tilde{y}_{N_2}^*$ der Stickstoff/Sauerstoff-Mischung in der fluiden Phase vom Molanteil \tilde{x}_{N_2} dieses binären Gemisches in der sorbierten Phase. Dies kann man besser zeigen, wenn der binäre Molanteil $\tilde{y}_{N_2}^*$ abhängig von \tilde{x}_{N_2} aufgetragen wird, s. Abb. 1.4-9. Dieses Diagramm enthält jedoch keine Information über die Beladung \tilde{X}_{N_2} . Deshalb ist es zweckmäßig, die reziproke Beladung $1/\tilde{X}_{N_2}$ abhängig von \tilde{x}_{N_2} oder $\tilde{y}_{N_2}^*$ für die feste bzw. die fluide Phase darzustellen, wie es oben im Bild zu sehen ist. Das Gleichgewicht wird im unteren Diagramm durch den Punkt $(\tilde{x}_{N_2}, \tilde{y}_{N_2}^*)$, im oberen Diagramm durch eine Konode dargestellt. Die reziproke Beladung $1/\tilde{X}_{N_2}$ der Gasphase ist gleich Null.

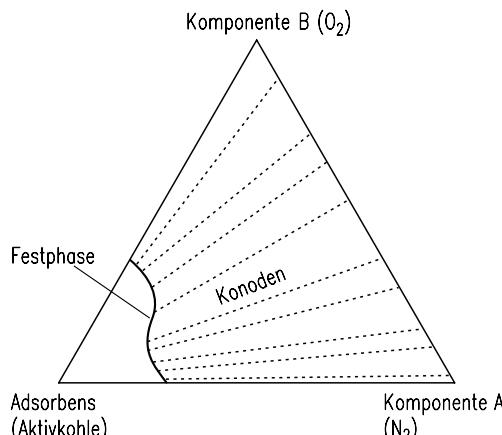


Abb. 1.4-8: Darstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eines Gemisches aus Stickstoff und Sauerstoff auf Aktivkohle.

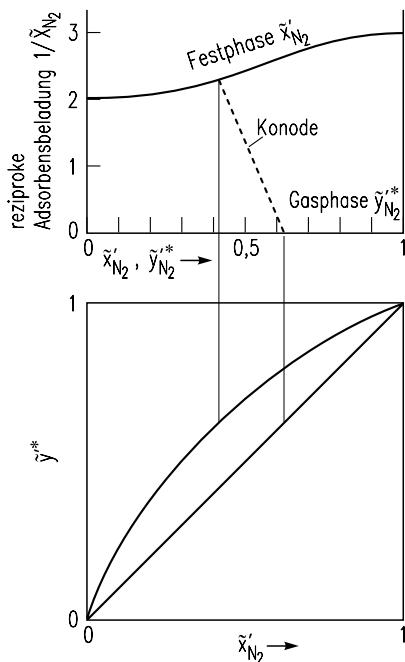


Abb. 1.4-9: Reziproke Adsorbensbeladung abhängig vom Molanteil in der Gas- bzw. in der Festphase (oben) und Gleichgewichtszusammensetzung des Sorbates für Stickstoff/Sauerstoff auf Aktivkohle.

In Abb. 1.4-10, 1.4-11, 1.4-12 und 1.4-13 ist am Beispiel des Stoffsystems Methanol-Wasser-Silicagel gezeigt, wie sich binäre Adsorptionsgleichgewichte darstellen lassen. Die Abb. 1.4-10 zeigt die Methanolbeladung abhängig vom Methanol-Partialdruck für verschiedene große Wasser-Partialdrücke bei 50 °C, und in Abb. 1.4-11 ist für die gleiche Temperatur die entsprechende Wasserbeladung des gleichen Adsorbens abhängig vom Wasser-Partialdruck mit dem Methanol-Partialdruck als Parameter aufgetragen. In allen Fällen wird die Beladung der einen Komponente durch eine steigende Adsorptivkonzentration der anderen Komponente immer mehr reduziert. In Abb. 1.4-12 sind die Beladungen von Methanol und Wasser abhängig vom Molanteil \tilde{y}_M des Methanols dargestellt, und zwar wiederum für Silicagel bei 50 °C und für verschiedene große aktive Drücke, nämlich die Summen der jeweils herrschenden Partialdrücke für Methanol und Wasser. Wie bereits gesagt, sind alle Kurven in den Abb. 1.4-11, 1.4-12 und 1.4-13 für 50 °C gültig. Bei niedrigeren Temperaturen liegen diese Kurven höher, während sie sich bei höheren Temperaturen als 50 °C nach unten verschieben. Im Hinblick auf die adsorptive Stofftrennung sind Gleichgewichtskurven nützlich. So ist in Abb. 1.4-13 der Molanteil \tilde{x}_M des Methanols in der sorbierten oder Adsorbatphase über dem Molanteil

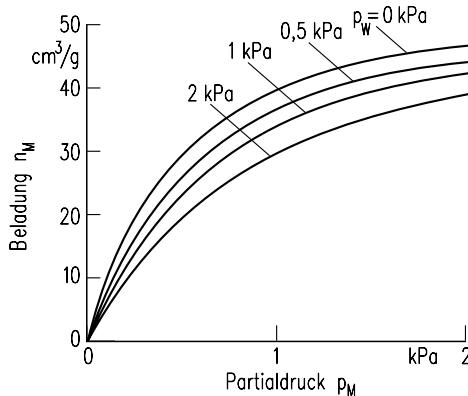


Abb. 1.4-10: Methanolbeladung in cm_N^3/g als Funktion des Partialdruckes von Methanol p_M für verschiedene Partialdrücke von Wasser p_W .

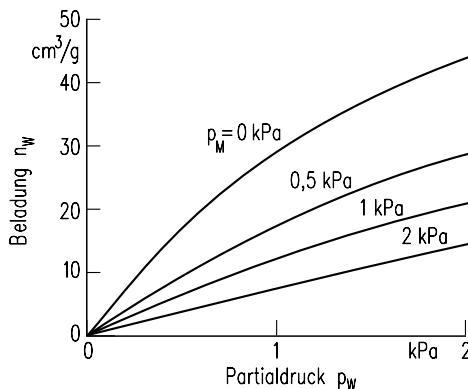


Abb. 1.4-11: Wasserbeladung in cm_N^3/g als Funktion des Partialdruckes von Wasser, p_W , für verschiedene Partialdrücke von Methanol, p_M .

\tilde{y}_M dieser Komponente i in der Gasphase aufgetragen, und zwar für verschiedene große aktive Drücke. Mit zunehmendem aktivem Druck nimmt die Selektivität

$$S = \frac{\tilde{x}_1 \cdot \tilde{y}_2}{\tilde{x}_2 \cdot \tilde{y}_1} \quad (1.4-10)$$

ab, doch liegt kein azeotropes Verhalten vor. Dagegen zeigt das Stoffsystem Toluol-1-Propanol-Molekularsieb DAY 13 bei 25 °C und 1,05 kPa einen azeotropen Punkt, siehe Abb. 1.4-14, links, in welchem der Molanteil von Toluol in der Adsorbatphase abhängig vom Molanteil dieses Adsorptivs in der Gasphase dargestellt ist. Der untere Teil des Diagrammes zeigt die Gesamtbeladung an beiden Komponenten in mol/kg Adsorbens (zu MIAST und MSPDM s. Abschnitt 1.4.6.)

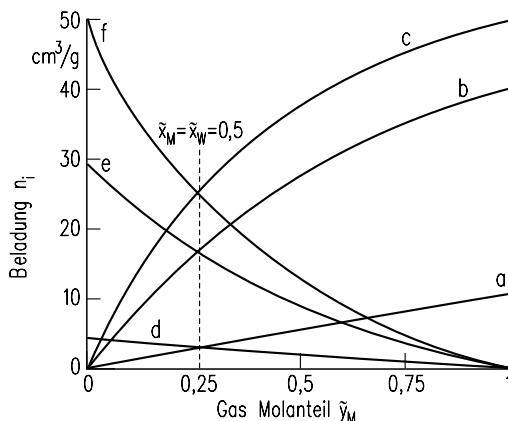


Abb. 1.4-12: Beladung in cm_N^3/g als Funktion des Molanteils des Methanols \tilde{x}_M in der Gasphase für verschiedene aktive Drücke bei 50°C . a) Beladung von Methanol bei $p_t = 0,1 \text{ kPa}$. b) Beladung von Methanol bei $p_t = 1,0 \text{ kPa}$. c) Beladung von Methanol bei $p_t = 3,0 \text{ kPa}$. d) Beladung von Wasser bei $p_t = 0,1 \text{ kPa}$. e) Beladung von Wasser bei $p_t = 1,0 \text{ kPa}$. f) Beladung von Wasser bei $p_t = 3,0 \text{ kPa}$.

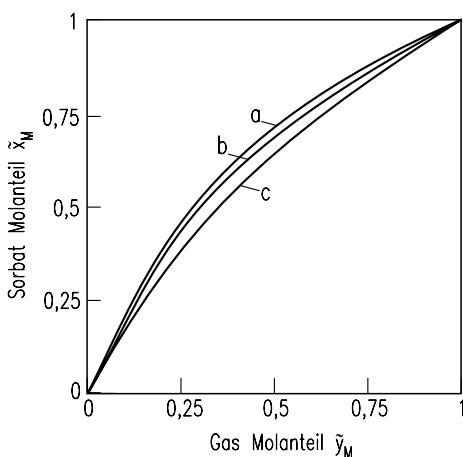


Abb. 1.4-13: Molanteil \tilde{x}_M von Methanol im Sorbat als Funktion des Molanteils \tilde{x}_M im Gas für verschiedene Drücke bei 50°C beim System Methanol-Wasser-Silicagel. a) $p_W + p_M = 0,1 \text{ kPa}$. b) $p_W + p_M = 1 \text{ kPa}$. c) $p_W + p_M = 3 \text{ kPa}$.

Handelt es sich um Mehrkomponentengemische bei einer adsorptiven Trennung, sind azeotropes Verhalten und Selektivitätsumkehr sehr bedeutsam. Als Beispiel ist in Abb. 1.4-15 das Gleichgewichtsverhalten des ternären Gemisches CO_2 , C_2H_6 und C_2H_4 an Molekularsieb dargestellt. Die azeotropen Linien teilen den Inhalt des Dreiecks in drei Bereiche, und beim Überschreiten dieser Linien kommt es zu einer Selektivitätsumkehr.

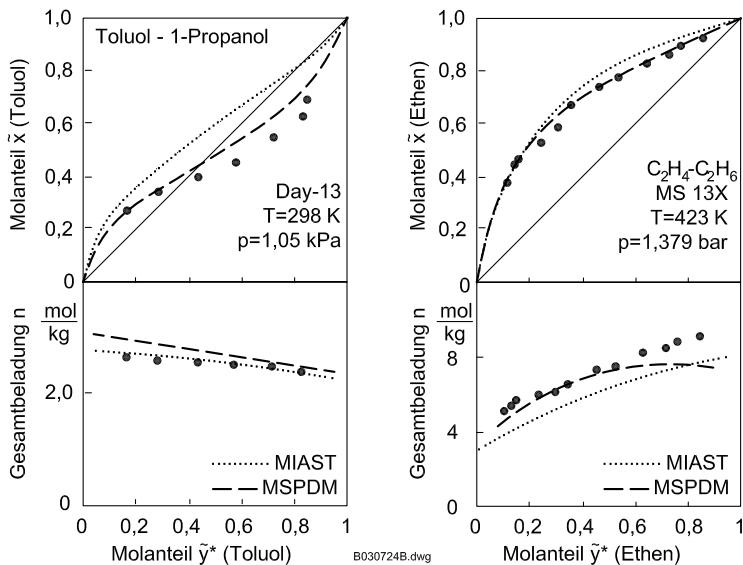


Abb. 1.4-14: Binäre Adsorptions-Gleichgewichte von Toluol und 1-Propanol an Zeolith DAY 13 sowie von C_2H_4 und C_2H_6 an Molekularsieb 13X. Messwerte: (Sakuth 1993) und (Kaul 1987).

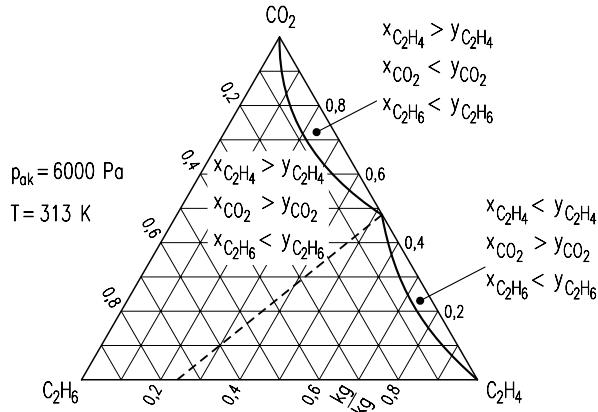


Abb. 1.4-15: Stoffsystem $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$. Azeotrope Linien und Linien der Selektivitätsumkehr als Funktion der Adsorptivzusammensetzung.

1.4.4 Voraussage von Einkomponenten-Adsorptions-Isothermen

Keine der vorgestellten Adsorptions-Isothermen reiner Komponenten gestattet allumfassende Voraussagen. Dieser Abschnitt führt einen a-priori-Ansatz für Aktivkohle ein (Mersmann et al. 2002).

Für das Gebiet niedrigen Druckes werden Adsorptions-Gleichgewichte, wie bereits gezeigt, durch das Henrysche Gesetz mit der Beladung n und dem Gleichgewichtsdruck p charakterisiert

$$n = He \cdot p. \quad (1.4-11)$$

Allgemein ist der Henry-Koeffizient He eine Funktion der Temperatur T und der Wechselwirkungsenergie ϕ zwischen einem Adsorbat-Molekül und dem umgebenden Feststoff. Wechselwirkungen der Adsorbat-Moleküle untereinander sind im Henry-Bereich vernachlässigbar. Unterstellt man energetische Gleichverteilung im Adsorbat, folgt aus der Thermodynamik, dass He durch die Gleichung

$$He = \frac{S_{BET}}{\tilde{R} \cdot T} \int_0^{z_{max}} \exp\left(-\frac{\phi(z)}{k \cdot T} - 1\right) dz \quad (1.4-12)$$

beschrieben werden kann, worin k die Boltzmann Konstante ist, z der orthogonale Abstand von der Oberfläche des BET-Gebietes; die BET-Oberfläche S_{BET} und z_{max} sind Integrations-Konstanten gemäß der Struktur des Feststoffes. Für massive Festkörper nimmt z_{max} unendlich große Werte an, während es für poröse Festkörper vom Porenvolumen abhängt.

Die Hauptschwierigkeit beim Berechnen von Henry-Koeffizienten liegt in der quantitativen Bestimmung der Wechselwirkungs-Energieen ϕ . Für Aktivkohle löst man das Problem durch die Annahme, alle Adsorbat-Moleküle seien vollständig mit Kohlenstoffatomen des Feststoffes umhüllt. Man erlangt dadurch den erwünschten makroskopischen Henry-Koeffizienten für einen Feststoff, obwohl der reale Feststoff in seiner energetischen Verteilung variiert.

Man verknüpft einen Ansatz, welcher der dreidimensionalen van-der-Waals Gleichung der Gase ähnelt, mit einer Mischungsregel für verschiedenartige Stoffe. Die Hamaker-Konstante des Feststoffes liefert einen wesentlichen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie ϕ . Es hat sich gezeigt, dass man Aktivkohlen, die eine energetische Bandbreite aufweisen, durch eine einzelne Hamaker-Konstante beschreiben kann. So wird Aktivkohle bei der Modellbildung als energetisch homogen behandelt. Eingangsgrößen sind die kritische Temperatur T_C und der kritische Druck p_C des Adsorptivs sowie die Parameter des Kohlenstoffs, nämlich Hamaker-Kon-

stante, van-der-Waals Durchmesser von Adsorbens- und Adsorptivmolekülen σ_j bzw. σ_i , BET-Oberfläche und Porenvolumen sowie die Temperatur. Auf diese Weise können die Henry-Koeffizienten von Gasen und Dämpfen auf Aktivkohle ohne Parameteranpassung quantitativ vorausgesagt werden. He wird stark durch den Parameter $T_C/\sqrt{p_C}$ des Adsorbats beeinflusst. Für Details wird auf (Maurer 2000) verwiesen.

Im Folgenden wird ein einfacher empirischer Ansatz für a priori Voraussagen von Einkomponenten-Gleichgewichten vorgestellt. Im Vergleich mit den experimentell gewonnenen Daten wird deutlich, dass die Genauigkeit dieser Methode an die des zuvor beschriebenen Modells heranreicht. Weiterhin kann dieser Ansatz zur Voraussage kompletter Adsorptions-Isothermen ausgebaut werden.

In Abb. 1.4-16 sind Messpunkte der Beladung n in mol Adsorptiv / kg Aktivkohle abhängig vom Partialdruck p in Pa für die Adsorptive Stickstoff, Methan, Propan und Diethyl-Ether dargestellt. Im Henry-Bereich ist $n \sim p$ oder $He = \text{const.}$ gültig. Es zeigt sich, dass bei Drücken $p < 10 \text{ Pa}$ Diethyl-Ether noch längst nicht ein Henry-Verhalten zeigt, während Stickstoff sich bis $p = 10^5 \text{ Pa}$ so verhält. Im Sättigungsbereich bei sehr hohen Drücken streben alle Adsorptive der Beladung n im Bereich $4 \text{ mol/kg} < n < 5 \text{ mol/kg}$ zu.

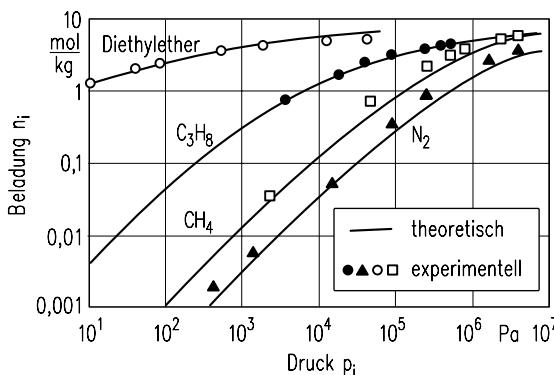


Abb. 1.4-16: Gemessene und vorausgesagte Isothermen von Stickstoff (30 °C), Methan (30 °C), Propan (93 °C) und Diethylether (25 °C) auf Aktivkohle.

Die Abb. 1.4-17 gestattet, Henrykoeffizienten beliebiger Adsorptive — mit Ausnahme von Wasser — auf Aktivkohle zu berechnen. Es ist der Logarithmus von He abhängig von $T_C/\sqrt{p_C}$ für die Temperaturen 300 K, 350 K und 400 K aufgetragen. Damit zeigt sich, dass sich Adsorptive durch ihre kritische Temperatur T_C und ihren kritischen Druck charakterisieren lassen. Dies trifft auch bei höheren Beladungen bis zur Sättigung zu.

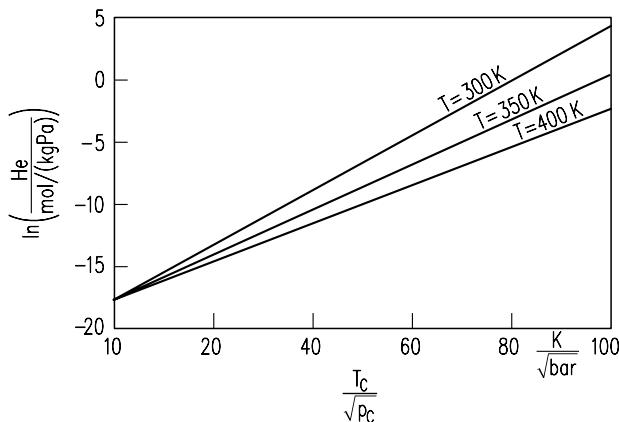


Abb. 1.4-17: Logarithmus des Henrykoeffizienten abhängig von $T_C / \sqrt{p_C}$ für verschiedene Temperaturen.

Nach Auswertung zahlreicher Messdaten ergibt sich Abb. 1.4-18. In diesem Bild ist die Größe $H_e \cdot p/n$ abhängig von $T_C \cdot n/p_C^2$ für zwei verschiedene Aktivkohlen dargestellt. Hier zeigt es sich, dass außerhalb des Henry-Bereiches die Kapazität eines Adsorbens wesentlich von seiner inneren Oberfläche abhängt. Mit Hilfe der Aussagen der Abb. 1.4-17 und Abb. 1.4-18 wurde das Adsorptionsverhalten

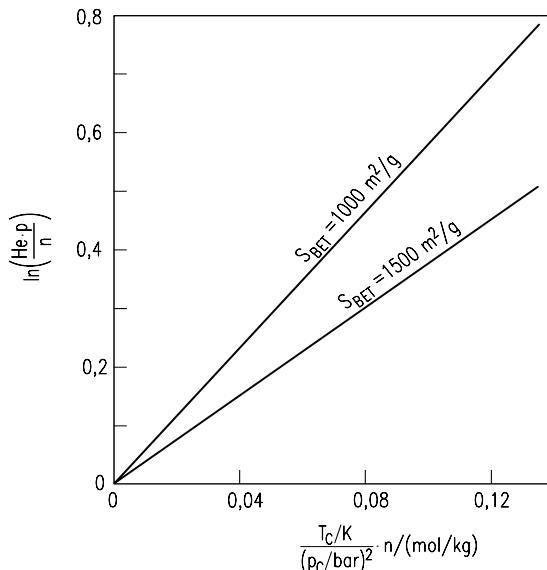


Abb. 1.4-18: Es ist die Größe $\ln(He \cdot p / n)$ abhängig von $T_C \cdot n / p_C^2$ für die BET-Oberfläche von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ und $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ von Aktivkohlen auf der Basis von Messergebnissen dargestellt.

der zuvor genannten vier Adsorptive nachgerechnet und in die Abb. 1.4-16 als Kurven eingetragen. Die Genauigkeit der Vorhersage von Henrykoeffizienten liegt bei $\pm 20\%$ im Falle von Gasen und verschlechtert sich auf $\pm 50\%$ und mehr, wenn es sich um Dämpfe organischer Flüssigkeiten handelt. Solche Abweichungen zwischen berechneten Werten und gemessenen Daten sind auch bei höheren Beladungen bis hin zum Sättigungsbereich zu erwarten. Man bedenke, dass Aktivkohlen Verunreinigungen verschiedener Art und Menge haben, welche nicht in die Berechnung eingehen. Bei der nachfolgenden, allgemeinen Voraussage von Adsorptionsisothermen wird eine rein physikalische Adsorption unterstellt, also jegliche Chemisorption ausgeschlossen.

1.4.5 Molekülbasierte Voraussage von Adsorptionsisothermen

Im Folgenden werden einige zusätzliche Überlegungen hinsichtlich einer allgemeinen, theoriebasierten Voraussage von Einkomponenten-Adsorptionsisothermen für Systeme mit vernachlässigbaren elektrostatischen Kräften vorgestellt. Ziel ist die Voraussage von Adsorptionsisothermen für beliebige Adsorptive und Adsorbentien gültig vom Henry-Bereich bis zum Sättigungsgebiet.

Gleichung (1.4-12) kann in der Form:

$$\frac{n \cdot \tilde{R} \cdot T}{p \cdot \sigma_{i,j} \cdot S_{BET}} = \int_0^{\frac{z_{max}}{\sigma_{i,j}}} \left[\exp \left(\frac{3/4}{1 + 3 \left(\frac{z}{\sigma_{i,j}} \right)^2 + \left(\frac{z}{\sigma_{i,j}} \right)^3} \cdot \frac{T_C}{T} \cdot \sqrt{\frac{2A_j}{\pi \cdot \sigma_j^3 \cdot p_C}} \right) - 1 \right] \cdot d\left(\frac{z}{\sigma_{i,j}}\right) \quad (1.4-13)$$

geschrieben werden. Die linke Seite ist die dimensionslose Anfangs- oder Henry-Beladung *IL* (Initial Loading)

$$IL = \frac{n \cdot \tilde{R} \cdot T}{p \cdot \sigma_{i,j} \cdot S_{BET}} = \frac{He \cdot \tilde{R} \cdot T}{\sigma_{i,j} \cdot S_{BET}}. \quad (1.4-14)$$

Sie ist hauptsächlich eine Funktion des Wechselwirkungs-Parameters *IP* (Interaction Parameter) mit

$$IP = \frac{T_C}{T} \cdot \sqrt{\frac{2A_j}{\pi \cdot \sigma_j^3 \cdot p_C}}. \quad (1.4-15)$$

Hierin ist σ_i der van der Waals-Durchmesser des Adsorptivmoleküls, σ_j der entsprechende Durchmesser des Adsorbensmoleküls und $\sigma_{i,j}$ ein Mittelwert aus beiden. A_j ist die Hamaker-Energie des Adsorbens. In Abb. 1.4-19 ist die Anfangs- oder Henrybeladung gegen den Wechselwirkungs-Parameter aufgetragen in Anlehnung an theoretische Betrachtung und an Messwerte aus Experimenten mit verschiedenen Adsorptiven und Aktivkohlen als Adsorbens. Die Anfangs- oder Henrybeladung wächst stark mit dem Wechselwirkungs-Parameter an, der aus dem Kehrwert der reduzierten Temperatur

$$\frac{1}{T_r} = \frac{T_C}{T} \text{ und der Wurzel aus } \frac{2A_j}{\pi \cdot \sigma_j^3 \cdot p_C} \text{ zusammengesetzt ist.}$$

Den kritischen Druck p_C eines Adsorptivs kann man als Volumen-Energie auffassen; der Quotient A_j/σ_j^3 ist die „volumetrische“ Hamaker Energie abhängig vom Molekülvolumen σ_j^3 .

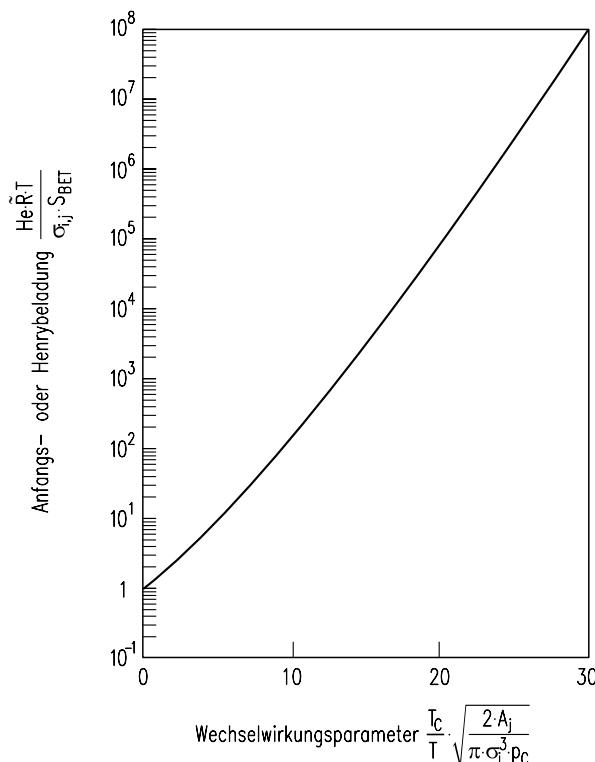


Abb. 1.4-19: Die Anfangs- oder auch Henry-Beladung über dem Wechselwirkungsparameter aufgetragen (zu verwenden nur, wenn das Adsorbent keine elektrostatischen Kräfte aufweist).

Setzt man die Hamaker-Konstante gedanklich zu 0, so bedeutet dies, dass es gar keine Adsorption mehr gibt. Dann kann man mit dem Gesetz idealer Gase jene monomolekulare Schicht des Gases beschreiben, die an die Oberfläche des Festkörpers grenzt. Mit dem Volumen $A \cdot \sigma_i$ dieser Schicht und der enthaltenen Gasmasse erhalten wir:

$$p \cdot A \cdot \sigma_i = n' \cdot \tilde{R} \cdot T. \quad (1.4-16)$$

Wird die Oberfläche A durch die Masse M_{ads} des Adsorbents dividiert und n' ebenfalls durch die Masse M_{ads} , kann man die Oberfläche A durch S_{BET} ersetzen und den Betrag n' durch die Beladung n :

$$p \cdot S_{BET} \cdot \sigma_i = n \cdot \tilde{R} \cdot T. \quad (1.4-17)$$

Das bedeutet, wir erreichen

$$\frac{He \cdot \tilde{R} \cdot T}{S_{BET} \cdot \sigma_i} = 1 \quad (1.4-18)$$

mit $He = n/p$. Der minimale Henry-Koeffizient ist gegeben durch

$$He_{min} = \frac{S_{BET} \cdot \sigma_i}{\tilde{R} \cdot T}. \quad (1.4-19)$$

Sind $S_{BET} = 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\sigma_i = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ und $T = 400 \text{ K}$, so wird der Henry-Koeffizient $He_{min} = 9 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$. Somit wird nun verständlich, dass er über 8 Größenordnungen variieren kann.

Im Folgenden soll der Sättigungsbereich für große Beladungen betrachtet werden. Man vermutet eine Beziehung zwischen folgenden dimensionslosen Zahlen

$$\frac{He \cdot p}{n} = f \left(\frac{T_C}{T}, \frac{A_j}{\sigma_j^3 \cdot p_C}, \frac{n \cdot N_A \cdot \sigma_i^2}{S_{BET}} \right). \quad (1.4-20)$$

Der Ausdruck $(n \cdot N_A \cdot \sigma_i^2)/S_{BET}$ ist die Anzahl der adsorbierten, monomolekularen Schichten. In Abb. 1.4-20 sind in der Literatur veröffentlichte Adsorptionsdaten als dimensionslose Zahl $He \cdot p/n$ über dem Ausdruck

$$n^* \equiv \frac{T_C}{T} \cdot \left(\frac{A_j}{\sigma_j^3 \cdot p_C} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{n \cdot N_A \cdot \sigma_i^2}{S_{BET}} \quad (1.4-21)$$

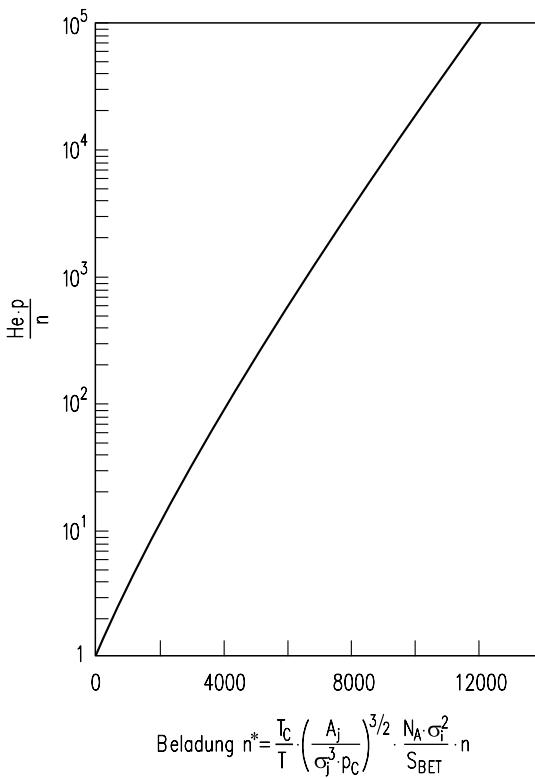


Abb. 1.4-20: Der dimensionslose Ausdruck $He \cdot p/n$ ist über der dimensionslosen Beladung n^* aufgetragen (nicht zu verwenden für polare Adsorptive mit elektrostatischen Kräften).

aufgetragen. Die Kurve in dieser Abbildung ist generiert aus Kombinationen je eines der folgenden Adsorptive mit Aktivkohle als Adsorbent: N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_{14} und C_6H_6 .

Es darf angenommen werden, dass die Kurve in Abb. 1.4-20 die Berechnung der Beladungen auch anderer Systeme gestattet, denn die entscheidenden Parameter p_C , T_C und T wurden von den Autoren in einem breiten Spektrum variiert. Die Berechnungen wurden mit einer volumetrischen Hamaker-Energie von $A_j/\sigma_j^3 = 1,58 \times 10^9$ (J/m^3) angestellt, was nach der Theorie von (Maurer und Mersmann 1998) für Aktivkohle zulässig ist.

Bis heute sind nur wenige Orientierungs-Rechnungen für andere mikroporöse Adsorbentien angestellt worden, um so die allgemeine Gültigkeit dieser Theorie zu untermauern. Solche Berechnungen beschränken sich auf unpolare Adsorptive an dem Molekularsieb MS5A, weil elektrostatische Kräfte in der theoretischen

Betrachtung außer Acht bleiben. Die folgenden Aussagen fußen auf experimentellen Ergebnissen, gewonnen für N₂, CH₄, C₂H₆ und C₃H₈ adsorbiert an MS5A. Unter Verwendung der dort ermittelten Henry-Koeffizienten stimmen die experimentell gefundenen Beladungen dann mit der Kurve aus Abb. 1.4-20 überein, wenn man eine volumetrische Hamaker-Energie von $A_j/\sigma_j^3 = 1,2 \times 10^9$ (J/m³), anstatt $A_j/\sigma_j^3 = 1,58 \times 10^9$ (J/m³) wie sie für Aktivkohle gültig wäre, annimmt. Gemessen wurde die Hamaker Energie bereits für Aktivkohle und Graphit. Daher kann man die Theorie der Adsorptions-Gleichgewichte für diese Stoffe auf ihre Richtigkeit überprüfen. Die Theorie macht nur Aussagen für Stoffe, bei denen die Dispersions-Kräfte gegenüber den elektrostatischen Kräften überwiegen.

Bei Umgebungstemperatur liegen die Henry-Koeffizienten der unpolaren Adsorbentien N₂, CH₄, C₂H₆ und C₃H₈ kombiniert je einmal mit Aktivkohle und ein anderes mal mit Molekularsieb MS5A in beiden Fällen dicht beieinander (Sievers 1993).

Gleichwohl liegen die Beladungen des polarisierbaren Gases CO₂ bei 100 Pa und 30 °C bei einem zeolithischen Molekularsieb im Vergleich zu zwei verschiedenen Aktivkohlen um die Faktoren ≈ 40 bzw. ≈ 100 höher. Auch im Falle des polaren Trifluormethan wird bei 100 Pa und 30 °C das Molekularsieb etwa hundertmal stärker beladen als Aktivkohle (Markmann 1999, Sievers 1993).

Für polare oder polarisierbare Adsorpitive an Adsorbentien mit elektrostatischen Kräften findet sich immer eine größere Beladung, als von jener Theorie vorausgesagt, die hier für Adsorbentien mit überwiegenden van der Waals Kräften vorgestellt wurde.

1.4.6 Voraussage von Mehrkomponenten-Adsorptions-Gleichgewichten

Eines der wenigen bekannten und weitreichenden Werkzeuge zur Voraussage der Adsorptionsisothermen vermischter Gase sind die Theorien der adsorbierten Lösung. Tabelle 1.4-2 enthält hiervon Varianten, die sich in ihrer Beschreibung physikalischer Eigenschaften des Adsorbats und der thermodynamischen Eigenschaften der adsorbierten Lösung unterscheiden.

Grundlage aller Modelle zur adsorbierten Lösung bildet die Theorie ideal adsorberter Lösung (Ideal Adsorbed Solution Theory = "IAST") von (Myers und Prausnitz 1965). Grundprinzip ist die Gleichheit des Chemischen Potentials der Komponenten *i*, auf der einen Seite in der Gasphase

Tabelle 1.4-2: Adsorptions-Theorien für Lösungen zur Voraussage und Herleitung von Adsorptions-Gleichgewichten mehrerer Komponenten. Die hellgrau schattierte Fläche listet neue, theoretische Ansätze auf. Die doppelt umrahmten Zellen beinhalten Theorien, zu deren Lösung binäre Gleichgewichts-Experimente benötigt werden. VLE (Vapour Liquid Equilibrium) = Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht. VAE (Vapour Adsorbate Equilibrium) = Dampf-Adsorbat-Gleichgewicht.

Theorien adsorbiert der Lösung		Adsorptionsenergie der Adsorbent-Oberfläche	
		homogen	heterogen
ideal adsorbiertes Gemisch	Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$	Theorie ideal adsorbiert der Lösung (IAST)	Mehrphasen-Theorie ideal adsorbiert der Lösung (MIAST) Theorie heterogen ideal adsorbiert der Lösung (HIAST)
nicht ideal adsorbier-tes Gemisch	γ (VLE)	Theorie real adsorbiert der Lösung (RAST)	Mehrphasen-Theorie real adsorbiert der Lösung (MRAST)
	γ (VAE)	Prädiktive Theorie real adsorbiert der Lösung (PRAST) Spreitungsdruck-abhängiges Modell (SPDM)	Spreitungsdruck-abhängiges Mehrphasen-Modell (MSPDM) Prädiktive Mehrphasen-Theorie real absorbiert der Lösung (MPRAST)

$$\mu_{i,G} = \mu_i^0(T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\tilde{y}_i \cdot p}{p_*}\right), \quad (1.4-22)$$

worin $\mu_i^0(T)$ das Chemische Standard-Potential der Komponente i ist, p^* der Vergleichsdruck und \tilde{R} die allgemeine Gaskonstante; sowie auf der anderen Seite des Chemischen Potentials der selben Komponente in der adsorbierten Phase $\mu_{i,S}$:

$$\mu_{i,S} = \mu_i^0(T, \pi) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot \tilde{x}_i), \text{ worin} \quad (1.4-23)$$

$$\mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i^0(\pi)}{p_*}\right) \text{ ist.} \quad (1.4-24)$$

In Gleichung (1.4-23) wird γ_i als Aktivitäts-Koeffizient der nicht idealen adsorbierten Phase eingeführt, π ist der Spreitungsdruck der adsorbierten Lösung und $p_i^0(\pi)$ aus Gleichung (1.4-24) ist der virtuelle Dampfdruck der reinen Komponente i mit dem gleichen Spreitungsdruck π wie die Mischung selbst. Resultat der Identität von $\mu_{i,G}$ und $\mu_{i,S}$ im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Raoult'sche Gesetz der Adsorption:

$$\tilde{y}_i \cdot p = \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_i^0(\pi), \quad (1.4-25)$$

welches allen Theorien der adsorbierten Lösung gemein ist. Eine adsorbierte Lösung kann sich ideal oder nicht-ideal verhalten. Eine ideal adsorbierte Lösung zeigt keine besonderen Adsorbat/Adsorbat-Wechselwirkungen außer den immer vorhandenen van der Waals Wechselwirkungen. Der Aktivitäts-Koeffizient γ_i jeder Komponente i wird zu 1, wie in Tabelle 1.4-2 gezeigt. Wenn sich freilich andere, gleichzeitig adsorbierte Moleküle in Größe, Polarität oder Polarisierbarkeit unterscheiden, können Wechselwirkungen auftreten, was dann zu einem Aktivitäts-Koeffizienten nicht gleich 1 führt. In diesem Fall müssen die Aktivitäts-Koeffizienten in den Adsorptions-Theorien der Lösungen Eingang finden. Später wird gezeigt, wie man Aktivitäts-Koeffizienten entweder voraussagt oder sie experimentell ableitet.

Abgesehen von den Adsorbat-Molekülen selbst kann auch die Oberflächen-Beschaffenheit des Adsorbents zur Abweichung eines Adsorptions-Gleichgewichtes vom idealen Raoultschen Gesetz führen. Nur wenn an jeder Kontaktstelle eines Adsorbents dasselbe Potential herrscht, darf die Gesamtoberfläche als energetisch gleichverteilt oder homogen eingestuft werden. Unter den mikroporösen und besonders den zeolithischen Adsorbentien haben nicht alle Kontaktstellen die gleiche Adsorptions-Energie, vielmehr streuen diese Energiewerte. Folglich kann jede Adsorptions-Kontaktstelle unterschiedlicher Energie auch eine unterschiedliche Selektivität gegen bestimmte binäre Mischungen aufweisen. Deswegen muss die Energieverteilung der Adsorbat-Oberfläche in ein Modell für die Berechnung von Adsorptionsisothermen vermischter Gase eingehen, s. letzte Zeile in Tabelle 1.4-2. Falls eine nicht-ideale Adsorbat-Mischung an einer energetisch ungleichverteilten Oberfläche adsorbiert wird, sind beide Einflussfaktoren einzubeziehen.

Theorie ideal adsorbieter Lösung

Die Theorie ideal adsorbieter Lösung (Ideal Adsorbed Solution Theory: IAST) geht von einer perfekten Vermischung der Adsorbate aus. Daher kann man das Raoultsche Gesetz vereinfachen zu

$$\tilde{y}_i \cdot p = \tilde{x}_i \cdot p_i^0(\pi). \quad (1.4-26)$$

(Myers und Prausnitz 1965) modellieren die adsorbierte Phase als zweidimensionales Gas mit dem zweidimensionalen Spreitungsdruck π^1 .

Für konstante Temperatur und Adsorptionsoberfläche kann man π zum reduzierten Spreitungsdruck ψ zusammenfassen, der vom hypothetischen Dampfdruck

$p_i^0(\pi)$ abhängt. Der reduzierte Spreitungsdruck ψ ist eine Funktion der Einkomponenten-Isotherme der Komponente i :

$$\psi = \frac{\pi \cdot A}{\tilde{R} \cdot T} = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i(p_i)}{p} dp. \quad (1.4-27)$$

Diese kann aus der Gibbs'schen Adsorptions-Isothermen abgeleitet werden. Einschließlich der Bedingung

$$\sum_i \tilde{x}_i = 1 \quad (1.4-28)$$

gibt es N Gleichungen, um aus N Komponenten einer Gasmischung die Molenbrüche \tilde{x}_i zu berechnen. Die totale adsorbierte Menge n_{tot} ist

$$\frac{1}{n_{tot}} = \sum_i \frac{\tilde{x}_i}{n_i^0} \quad (1.4-29)$$

mit n_i^0 als Menge der Komponente i , die im Fall von Einkomponenten-Adsorption beim Druck von p_i^0 adsorbiert wird. Die Konzentration der adsorbierten Phase einer Komponente i ist

$$n_i = \tilde{x}_i \cdot n_{tot}. \quad (1.4-30)$$

Zum besseren Verständnis sind in Abb. 1.4-21 die Beziehungen zwischen den Grundgleichungen der IAST am Beispiel einer binären Adsorbat-Mischung illustriert. Die zu den Komponenten 1 und 2 gehörigen Funktionen ψ_1 und ψ_2 des reduzierten Spreitungsdruckes stellen sich in Abhängigkeit von p dar. Im Gleichgewichts-Zustand haben beide Komponenten den gleichen reduzierten Spreitungsdruck $\psi = \psi_1 = \psi_2$. Kennt man den Gesamtdruck p des binären Systems, findet man den gemeinsamen reduzierten Spreitungsdruck zwischen den beiden Kurvenverläufen von ψ .

Seine exakte Position wird durch die Molanteile \tilde{y}_1 und \tilde{y}_2 der Komponenten 1 und 2 in der Gasphase bestimmt:

¹ Im Falle vernachlässigbarer nicht-Dispersions-Kräfte oder dominanter Dispersions-Kräfte (oberer Index „d“) hängt der Spreitungsdruck π von folgenden Größen ab: Oberflächenspannung γ_{LG}^d ; Hamaker-Energie A_j , Kontaktwinkel θ und Moleküldurchmesser σ_j des Adsorbens

$$\pi \approx \gamma_{LG}^d \left[\sqrt{\frac{A_j}{0,96 \cdot \pi \cdot \sigma_j^2 \cdot \gamma_{LG}^d}} + \cos \theta - 1 \right]$$

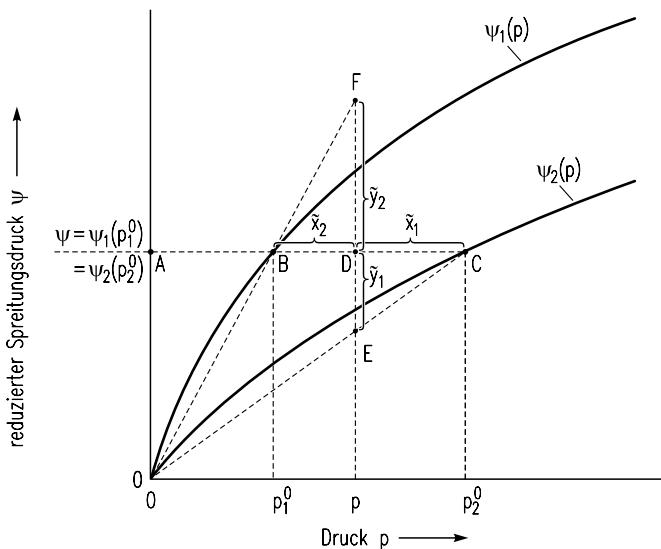


Abb. 1.4-21: Graphische Lösung nach der Theorie ideal adsorbiertener Lösungen für ein binäres Gemisch. Es gilt: $\tilde{x}_1 = \overline{DC}/\overline{BC}$, $\tilde{x}_2 = \overline{BD}/\overline{BC}$, $\tilde{y}_1 = \overline{DE}/\overline{FE}$ und $\tilde{y}_2 = \overline{FD}/\overline{FE}$.

$$\tilde{y}_1 = \overline{DE}/\overline{FE} \text{ und } \tilde{y}_2 = \overline{FE}/\overline{DE}. \quad (1.4-31)$$

Der Schnittpunkt der $\psi = \text{const.}$ -Linie mit den Kurvenverläufen von $\psi_1(p)$ und $\psi_2(p)$ führt zu den hypothetischen Dampfdrücken p_1^0 und p_2^0 wie auch zu den Molanteilen \tilde{x}_1 und \tilde{x}_2 in der adsorbierten Phase:

$$\tilde{x}_1 = \overline{DC}/\overline{BC} \text{ und } \tilde{x}_2 = \overline{BC}/\overline{DC}. \quad (1.4-32)$$

Vereinfachte Ansätze des Gleichungssystems

Besonders für Mischungen aus mehr als 2 Gaskomponenten ist die numerische Lösung sehr zeit- und rechenintensiv.

Die FAST-IAST Theorie, eingeführt durch (O'Brian und Myers 1985), sowie durch (Moon und Tien 1987), stellt einen wesentlich schnelleren Weg zur Verfügung, um Mehrkomponenten-Adsorption auf der Basis der IAST zu berechnen. Als einzige Bedingung zur Anwendung der FAST muss der Spreitungsdruck analytisch ermittelbar sein. Dann formt man die Gleichungen der IAST dergestalt um, dass sie ein nichtlineares Gleichungssystem ergeben. Eine N -Komponenten-Mischung, deren Sorbate und Sorbentien im Gleichgewicht mit $(N+1)$ Freiheitsgraden stehen, ist durch $(N+1)$ unabhängige Variablen thermodynamisch beschreibbar.

Als diese ($N+1$) Variablen kommen die Temperatur, der Druck und ($N-1$) Molanteile des Gases in Frage. Bei gegebener und konstanter Temperatur ist ein System aus N Gleichungen für N Unbekannte lösbar. ($N-1$) Gleichungen sind für die folgend dargestellte Gleichsetzung der Spreitungsdrücke aller Komponenten nötig.

$$\psi_i = \psi_N \quad (1.4-33)$$

Die N -te Gleichung ist eine Mengenbilanz, zum Beispiel:

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i = 1, \quad (1.4-34)$$

worin je nach Art der Anwendung auch die Molanteile der Gasphase eingesetzt werden können. Bei dieser vorteilhaften Methode muss — je nach interessierender Variablen — nur die letzte Gleichung verändert werden, also nur die Fußzeile der Lösungsmatrix, während alle übrigen Zeilen unverändert bleiben. Unter isothermen Bedingungen kann man den Gleichungssatz numerisch, zum Beispiel mit dem modifizierten Gauß-Algorithmus, auswerten. Probleme beim Finden geeigneter Anfangswerte umgeht man am Besten im Henry-Bereich der Isothermen, wo die Isothermen-Beziehung linear ist. Auf diesem Weg formt man eine erste analytische Lösung aller Variablen zu einem einfacheren Nullstellenproblem um, das anschließend als Anfangswert dient, wenn man das nicht lineare Gleichungs-System auflöst.

Die FAST-IAST gestattet die schnelle Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten, solange man analytisch zum Spreitungsdruck gelangt. Isothermen, die dieser Bedingung genügen, sind solche nach (O'Brian und Myers 1984), Langmuir und Tóth sowie Isothermen-Gleichungen aus der statistischen Thermodynamik. Keinen analytischen Weg zum Spreitungsdruck findet man für die Langmuir-Freundlich Isotherme und die Dubinin-Astakov Gleichung.

Voraussage binärer Aktivitäts-Koeffizienten

Bei der Beschreibung von Adsorptions-Gleichgewichten mehrerer Komponenten schwindet alle Voraussagekraft der Theorie, wenn man die binären Aktivitäts-Koeffizienten aus Messgrößen ableiten muss. Es ist trotzdem eine Voraussage-Möglichkeit auch für binäre Aktivitäts-Koeffizienten wünschenswert. Die SPDM (Spreading Pressure Dependent Model) beispielsweise besteht — abgesehen vom Binär-Faktor β_{ij} — aus vorbestimmbaren Gleichungsparametern. Wird β_{ij} zu 0 gesetzt, kann man die SPDM Adsorptions-Gleichgewichte mehrerer Komponenten ohne die Durchführung binärer Adsorptions-Experimente voraussagen.

Auf einem anderen Weg, eingeführt von Sakuth, Meyer und Gmehling (Sakuth 1993), bestimmt man den Aktivitäts-Koeffizient bei unendlicher Verdünnung aus den Einkomponenten-Isothermen; danach wendet man VLE Ansätze für die Aktivitäts-Koeffizienten an — wie zum Beispiel die Wilson-Gleichung — um die entsprechenden Wechselwirkungs-Parameter anzupassen. Dieser Ansatz wird „Prädiktive Theorie real adsorbierter Lösung“ (Predictive Real Adsorbed Solution Theory „PRAST“) genannt. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlichen Verdünnungen also γ_1^∞ und γ_2^∞ der Komponenten 1 und 2 einer binären Adsorbat-Mischung berechnen sich zu

$$\gamma_1^\infty = \frac{n_2}{He_1 \cdot p_1^0} \text{ und } \gamma_2^\infty = \frac{n_1}{He_2 \cdot p_2^0} \quad (1.4-35)$$

mit He_1 und He_2 , den Henrykoeffizienten für den Reinzustand beider Komponenten 1 und 2.

Mehrphasen-Theorie ideal adsorbierter Lösungen

Die Mehrphasen-Theorie ideal adsorbierter Lösung (Multiphase Ideal Adsorbed Solution Theory = „MIAST“) ist ein weiteres Modell der Klasse der Theorien der ideal adsorbierten Lösung. Unterschiede zur HIAST liegen in der Energieverteilungs-Funktion und der örtlichen Isothermen-Gleichung. Die Energieverteilung nach der MIAST gründet nicht auf einem statistischen Modell, sondern auf dem Kurvenverlauf der Reingas-Isothermen unter Verwendung folgender Näherungsmethode (Cerofolini 1971 und 1975; Rudzinsky und Everett 1992) für die Kondensation:

$$\theta(p, T, \varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{für } p < p^*(T, \varepsilon^*) \\ 1 & \text{für } p \geq p^*(T, \varepsilon^*) \end{cases} \quad (1.4-36)$$

mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche $\theta = n/n_S$ und dem Druck p^* als Funktion der Adsorptionsenergie ε . Fällt der Druck p unter diesen Wert p^* , wird die Flächenbedeckung zu 0. Für Drücke $p \geq p^*(T, \varepsilon^*)$ wird sie zu 1. Ursprünglich näherte man die Dubinin-Astakov-Gleichung auf diese Art an.

Prinzipiell kann man die Annäherung der Kondensation auch in andere Isothermen-Gleichungen einsetzen. Die globale Tóth-Isotherme der Komponente i , die in eine Anzahl lokaler Isothermen zerfällt, wird benutzt, wenn man die totale Adsorbent-Oberfläche in N_S gleichgroße Abschnitte teilt:

$$n(p, T) = \sum_{j=1}^{N_S} n(p, T, \varepsilon_j). \quad (1.4-37)$$

Die Beladung n_{ij} der Komponente i in Abschnitt j ist:

$$\begin{aligned} n_{ij} &= \frac{n_{i,S}}{N_S} \quad \text{für } p \leq p_j^* \\ n_{ij} &= 0 \quad \text{für } p > p_j^*. \end{aligned} \quad (1.4-38)$$

Sobald sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, müssen in diesem Abschnitt die Spreitungsdrücke aller Mischungskomponenten gleich sein. Dank der einfachen lokalen Isothermen-Gleichung wird das Integral aus *Gleichung (1.4-27)*

$$\int_{p_{1j}^*}^{p_{1j}^0} \frac{n_{1j}}{p} dp = \int_{p_{1j}^*}^{p_{1j}^0} \frac{n_{ij}}{p} dp \Rightarrow n_{1j} \cdot \ln \frac{p_{1j}^0}{p_{1j}^*} = n_{ij} \cdot \ln \frac{p_{ij}^0}{p_{ij}^*} \quad (1.4-39)$$

und ist lösbar wegen

$$p_{ij} = \tilde{x}_{ij} \cdot p_{ij}^0 \text{ mit } p_{ij} = p_i. \quad (1.4-40)$$

Die Beladung n_i der Komponente i über die gesamten Adsorptionsfläche ist die Summe aus allen Teilsystemen N_S

$$n_i = \sum_{j=1}^{N_S} n_{ij}. \quad (1.4-41)$$

Theorien für reale, heterogen adsorbierter Lösung

Die Theorien heterogen adsorbierter Lösung und real adsorbierter Lösung kann man kombinieren zur gleichzeitigen Berücksichtigung sowohl der energetischen Heterogenität des Adsorbents als auch der Adsorbat/Adsorbent-Wechselwirkungen.

Für die Zusammenfassung der Wechselwirkungen Adsorbat/Adsorbat und Adsorbat/Adsorbent sind verschiedene Ansätze bekannt (Eiden 1989; Markmann 1999; Quesel 1995). Diese kombinieren je zwei verschiedene Adsorptions-Theorien miteinander. Hier soll auf der einen Seite die MIAST benutzt werden, die auf der Tóth-Isothermen beruht. Damit wird der energetischen Heterogenität im Adsor-

bens Rechnung getragen. Auf der anderen Seite die SPDM, womit die Spreitungsdruck-abhängigen Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Phasen berücksichtigt werden.

Das Raoult'sche Gesetz der Adsorption gilt für jedes Teilsystem j und jede Komponente i :

$$\tilde{y}_i \cdot p = \gamma_{ij}(T, \psi_i, x_{ij}) \cdot \tilde{x}_{ij} \cdot p_{ij}^0(\psi_j). \quad (1.4-42)$$

Die globalen Beladungen sind — wie in der MIAST — die Summen der lokalen Beladungen in allen Teilsystemen j .

Aktivitätskoeffizienten, die in dieser zusammengeschlossenen Theorie verwendbar sein sollen, müssen folgenden Annahmen genügen:

- Aktivitätskoeffizienten binärer, adsorbiert Mischungen müssen berechenbar sein entweder aus Einkomponenten-Isothermen oder aus Einkomponenten-Adsorptionswärmern oder aus den physikalischen Parametern der Adsorbat-Moleküle.
- Der Aktivitäts-Koeffizient selbst muss vom Teilsystem j abhängen. Er kann in zwei verschiedenen Systemen unterschiedlich sein, weil die Zusammensetzung der Systeme variieren kann.
- Die Gleichungsparameter der Aktivitätskoeffizienten dürfen nicht von der Gleichgewichtstemperatur abhängen.

Der Lösungsweg der kombinierten Theorie ist dem der MIAST identisch, einschließlich der SPDM Aktivitäts-Koeffizienten. Wir nennen diesen Weg künftig „Spreitungsdruck-abhängiges Mehrphasen-Modell“ (Multiphase Spreading Pressure Dependant Model = „MSPDM“).

1.5 Enthalpie-Konzentrations-Diagramm

Wärmetechnische Berechnungen von verfahrenstechnischen Apparaten beruhen auf dem Erhaltungssatz der Energie. Gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik kann Wärme in Enthalpie H und bei Druckänderung in technische Arbeit umgewandelt werden. Wird in einem isobaren System keine technische Arbeit geleistet, was für viele verfahrenstechnische Apparate zutrifft, so können zu- oder abzuführende Wärmemengen unmittelbar aus den Enthalpiedifferenzen berechnet werden. Deshalb ist es erwünscht, die Enthalpie von Stoffgemischen abhängig vom Druck, von der Temperatur und der Konzentration zu kennen, s. auch Abschnitt 1.1.4.2.

Nachdem Apparate häufig angenähert isobar betrieben werden, bieten sich Diagramme an, in welchen die Enthalpie abhängig von der Konzentration mit der Temperatur als Parameter dargestellt ist. Derartige Diagramme sind grundsätzlich berechenbar, wenn die spezifischen Wärmen und die Phasenumwandlungswärmen der reinen Stoffe und darüber hinaus noch die Mischungswärmen bekannt sind. Es wurde bereits ausgeführt, dass Mischungswärmen verschwinden, wenn sich ein Gemisch ideal verhält, also in einem flüssigen Gemisch das *Raoult'sche Gesetz* über den ganzen Konzentrationsbereich gültig ist. In fast allen Fällen treten in der Gasphase keine Mischungswärmen auf. Eine Ausnahme liegt vor, wenn die Moleküle in der Gasphase nennenswert assoziieren.

Das Berechnen eines Enthalpie-Konzentrations-Diagramms soll am Beispiel des Systems Äthan/Propan vorgestellt werden. Äthan und Propan sind zwei aufeinanderfolgende Vertreter der gesättigten, geradkettigen Kohlenwasserstoffe und besitzen weder eine funktionelle Gruppe noch ein Dipolmoment. Sie assoziieren weder in der flüssigen noch in der gasförmigen Phase. Deshalb sind alle Mischungswärmen sehr klein und können in erster Näherung vernachlässigt werden.

Die molare Enthalpie eines reinen Stoffes wird durch folgendes Integral berechnet:

$$\tilde{h} = \int_{T_0}^T \tilde{c}_p \, dT. \quad (1.5-1)$$

Dabei entsteht die Frage nach der unteren Integrationsgrenze T_0 . Es ist naheliegend, jedoch meist unzweckmäßig, einem Stoff am absoluten Nullpunkt, also bei 0 K, die Enthalpie 0 zuzuordnen. Dies wird durchaus bei der Berechnung von Reaktionsgleichgewichten getan. Für viele wärmetechnische Berechnungen ist es jedoch einfacher, einer beliebig zu vereinbarenden Temperatur die Enthalpie 0 zuzuordnen, denn in vielen Fällen kommt es nur auf Enthalpiedifferenzen an. Im vorliegenden Fall wird vereinbart, dass die Stoffe Äthan und Propan bei einer Temperatur $T_0 = 200$ K die Enthalpie $\tilde{h} = 0 \text{ kJ/kmol}$ haben sollen. Es wird zunächst der Rechnungsgang für die Isotherme von 290 K vorgestellt. Die molare Enthalpie des flüssigen Äthans beträgt

$$(\tilde{h}_{C_2H_6})_L = (\tilde{c}_{p,C_2H_6})_L \cdot (T - T_0) = 96,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 90 \text{ K} = 8702 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \quad (1.5-2)$$

und die des flüssigen Propans

$$(\tilde{h}_{C_3H_8})_L = (\tilde{c}_{p,C_3H_8})_L \cdot (T - T_0) = 72,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 90 \text{ K} = 6536 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}. \quad (1.5-3)$$

Diese Enthalpiewerte werden bei $\tilde{x}_a = 1$ bzw. $\tilde{x}_a = 0$ in ein Enthalpie-Konzentrations-Diagramm wie in Abb. 1.5-1 eingetragen und durch eine Gerade verbunden. Wenn Mischungswärmen nicht vorhanden oder vernachlässigbar sind, dann ist diese Gerade die 290 K -Isotherme. Andernfalls sind abhängig von der Konzentration die jeweiligen Mischungswärmen zu berücksichtigen, so dass man im Falle negativer Mischungswärmen (Lösung kühlt sich bei Vermischung ab und muss deshalb erwärmt werden, damit die Ausgangstemperatur erreicht wird) nach oben, im anderen Fall nach unten durchgekrümmte Kurven als Isothermen erhält, s. Abschnitt 1.1.4.2. Die Enthalpie ist auf 1 kmol bezogen, und abhängig vom Molanteil des leichtsiedenden Äthans \tilde{x}_a, \tilde{y}_a dargestellt. Ebensogut hätte man auch mit spezifischen Enthalpien und Massenanteilen rechnen können.

Will man ein Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für eine flüssige und eine gasförmige Phase aufstellen, so ist es zweckmäßig, darüber den Verlauf der Siede- und Taulinie abhängig von der Konzentration darzustellen, s. Abb. 1.5-1. Aus der Siedelinie ist zu ersehen, dass bei 290 K von einem Molanteil in der flüssigen Phase von $\tilde{x}_a = 0,26$ an Nassdampf vorliegt.

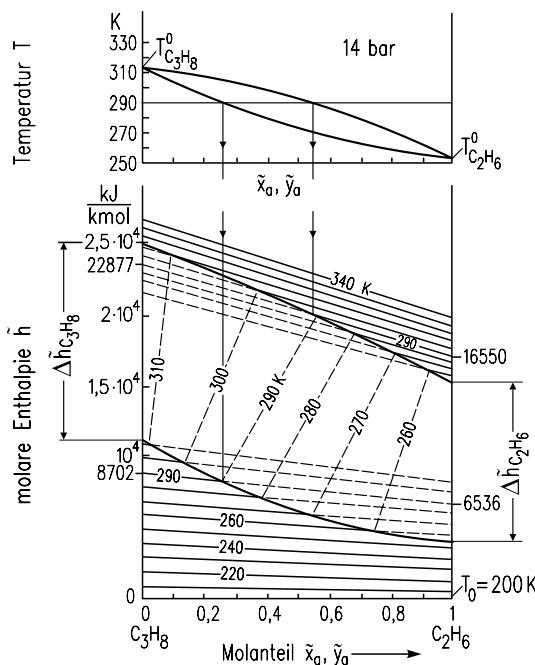


Abb. 1.5-1: Siedelinse sowie Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für das binäre Gemisch Äthan/Propan bei einem Druck von 14 bar (Matschke 1962).

Als nächstes wird die 290 K -Linie der Gasphase berechnet. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich die Enthalpie aus der Flüssigkeits-, Verdampfungs- und Überhitzungswärme zusammensetzt. Die molare Enthalpie des gasförmigen Äthans berechnet sich dann zu

$$\begin{aligned}(\tilde{h}_{C_2H_6})_G &= (\tilde{c}_{p\ C_2H_6})_L \cdot (T^0 - T_0) + (\Delta \tilde{h}_{C_2H_6})_{LG} + (\tilde{c}_{p\ C_2H_6})_G \cdot (T - T^0) \\ &= 72,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot (253 - 200)\text{K} + 10967 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} + 46,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot (290 - 253)\text{K} \\ &= 16550 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}},\end{aligned}\quad (1.5-4)$$

entsprechend gilt für das Propan

$$\begin{aligned}(\tilde{h}_{C_3H_8})_G &= (\tilde{c}_{p\ C_3H_8})_L \cdot (T^0 - T_0) + (\Delta h_{C_3H_8})_{LG} + (\tilde{c}_{p\ C_3H_8})_G \cdot (T - T^0) \\ &= 96,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot (313 - 200)\text{K} + 13395 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} + 62,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot (290 - 313)\text{K} \\ &= 22877 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}.\end{aligned}\quad (1.5-5)$$

Hierin ist T^0 die Sättigungstemperatur. Trägt man diese beiden Werte in das Enthalpie-Konzentrations-Diagramm ein und verbindet die beiden Punkte durch eine Gerade, so stellt diese die 290 K -Isotherme des Gases dar. Ein Blick auf die Taulinie oben im Diagramm zeigt, dass erst ab einem Molanteil von $\tilde{y}_a^* = 0,54$ Dampf vorliegt, das System also einphasig ist. Im Konzentrationsbereich von $\tilde{y}_a^* = 0,54$ bis $\tilde{y}_a^* = 1$ ist die 290 K -Isotherme von gasförmigen Äthan-Propan-Mischungen eine Gerade.

Die anderen Isothermen lassen sich auf eine ähnliche Weise berechnen. Im zweiphasigen Nassdampfgebiet, welches von den beiden Grenzkurven eingeschlossen wird, werden die Endpunkte der jeweiligen Flüssigkeits- und Gasisotherme durch gerade Linien verbunden, welche Nassdampfisothermen genannt werden. Diese Geraden enden jeweils bei den miteinander im Gleichgewicht befindlichen Konzentrationen \tilde{x}_a und \tilde{y}_a^* der beiden Phasen. (In Flüssig/flüssig-Systemen werden derartige Geraden Konoden genannt, welche somit den Nassdampfisothermen entsprechen.) Das thermodynamische Gleichgewicht wird im Gleichgewichtsdiagramm nach Abb. 1.1-18 unten durch einen Punkt auf der Gleichgewichtskurve, in der Siedelinse nach Abb. 1.1-18 oben durch die waagerechte Gerade und im Enthalpie-Konzentrations-Diagramm durch die Nassdampfisotherme repräsentiert.

Auf ähnliche Weise lassen sich Enthalpie-Konzentrations-Diagramme auch für Flüssigkeit/Feststoff-Systeme berechnen. Als Phasenumwandlungswärme ist hierbei entsprechend die Schmelzwärme einzusetzen. Allerdings ist in Flüssigkeit/

Feststoff-Systemen die Voraussetzung einer vernachlässigbar kleinen Mischungswärme im Allgemeinen nicht erfüllt. Dies gilt z. B. für alle wässrigen Lösungen anorganischer Salze, bei welchen oft beträchtliche Mischungswärmen auftreten. Die Enthalpien derartiger Systeme lassen sich im Allgemeinen nur experimentell bestimmen. Als Beispiel soll hier ein relativ kompliziertes System vorgestellt werden, nämlich $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$.

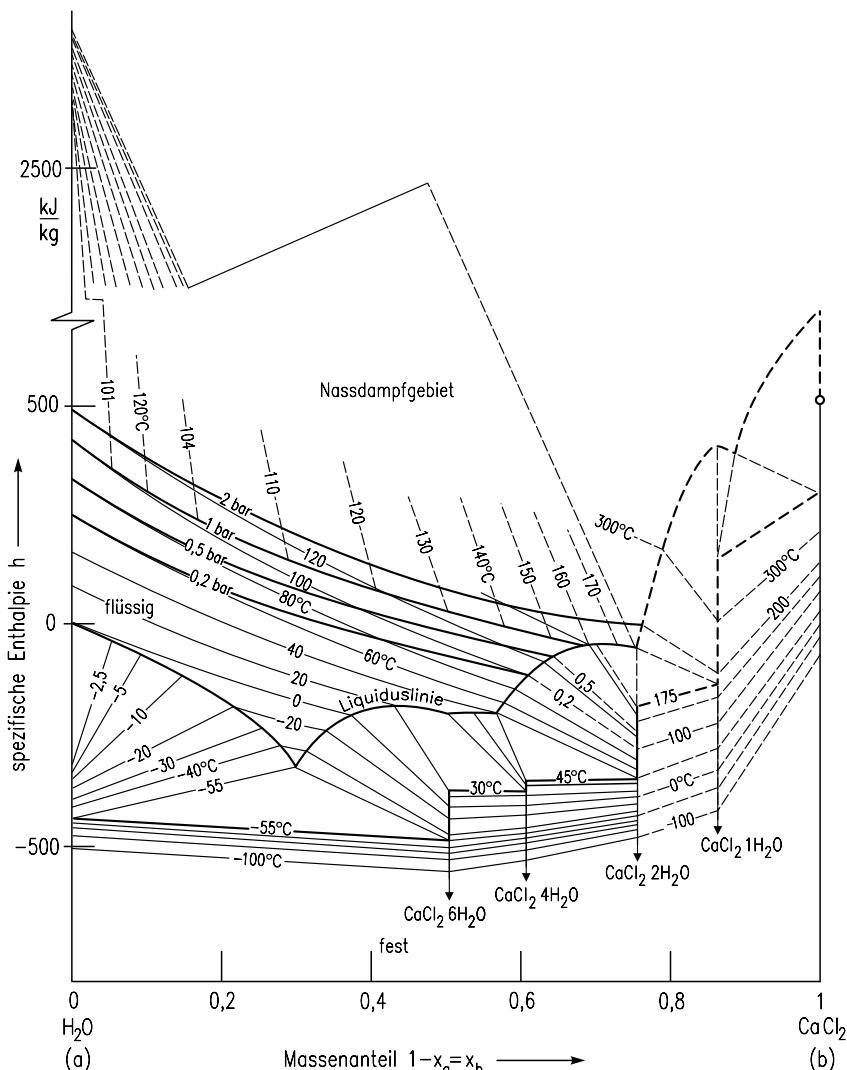


Abb. 1.5-2: Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für wässrige Calciumchloridlösung (Bosnjakovic 1965).

In Abb. 1.5-2 ist die Enthalpie bezogen auf 1 kg Gemisch abhängig vom Massenanteil x_b des gelösten Stoffes b für verschiedene Temperaturen dargestellt. Gemäß der Dampfdruckkurve besteht ein Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdruck eines Gemisches und der Temperatur, so dass sich in das Diagramm ebenfalls Linien der Siededrücke eintragen lassen. Bei der Diskussion des Enthalpie-Konzentrations-Diagramms ist zunächst zu beachten, dass Calciumchlorid mit Wasser verschiedene Hydrate bildet, in denen ein, zwei, vier oder sechs Wassermoleküle einem Calciumchloridmolekül zugeordnet sind. Unter Berücksichtigung der molaren Massen von Wasser und Calciumchlorid lassen sich die Konzentrationen der verschiedenen Hydrate angeben.

Das Diagramm enthält einphasige Bereiche, und zwar für die feste, die flüssige und die gasförmige Phase. Die jeweilige Siededruckkurve trennt das Gebiet der Flüssigkeit von dem des Dampfes. Dagegen grenzt die sog. Liquiduslinie das Gebiet der Flüssigkeit von dem der festen Phase ab. Unterhalb dieser Linie befinden sich einige zweiphasige Gebiete, in welchen einige Gleichgewichts isothermen eingetragen sind. Diese Linien geben an, welche Konzentrationen in der Flüssigkeit mit bestimmten Konzentrationen in der festen Phase bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht stehen. Hat z. B. eine Mischung einen Massenanteil an Calciumchlorid von $x_b = 0,1$ und eine Temperatur von -10°C , so geht aus dem Diagramm hervor, dass festes Wasser und eine Lösung mit einem Massenanteil von etwa $x_b = 0,14$ miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Mengenanteile von Feststoff und Flüssigkeit lassen sich wiederum mit Hilfe des *Hebelgesetzes* berechnen.

Weiterhin gibt es ein großes, dreiphasiges Gebiet, in welchem eine Temperatur von -55°C vorliegt. Hierbei stehen gefrorenes Wasser sowie Hexahydrat mit einer eutektischen Lösung mit einem Massenanteil von $x_b \approx 0,3$ im Gleichgewicht. Auch in diesem Gebiet kann man durch zweimaliges Anwenden des *Hebelgesetzes* ermitteln, welche Anteile von Eis, Hexahydrat und eutektischer Schmelze vorliegen. Unterhalb von -55°C ist das Gemisch fest. Hierbei stehen im Konzentrationsbereich von $x_b = 0$ bis $x_b = 0,49$ Eis und Hydrat miteinander im Gleichgewicht.

Dampft man eine wässrige Calciumlösung ein, entsteht nahezu reiner Wasserdampf. Dieser Dampf hat somit die Konzentration $x_b = 0$. Die Enthalpie des Dampfes lässt sich aus der im Allgemeinen experimentell zu bestimmenden Flüssigkeitsenthalpie zuzüglich der Ausdampfungswärme berechnen. Diese Ausdampfungswärme hängt von der Siedepunkterhöhung und damit von der Konzentration ab. Im Diagramm sind Nassdampf isothermen eingetragen, welche die Konzentration der flüssigen Mischung beim Siededruck mit der Enthalpie des Dampfes bei $x_b = 0$ verbinden. Beziiglich weiterer Aussagen über dieses Diagramm sei auf die Fachliteratur verwiesen. Derartige Diagramme sind ausgezeichnet geeignet, wär-

metechnische Berechnungen für die Verdampfung und die Kristallisation durchzuführen.

Als weiteres Beispiel sind in Abb. 1.5-3 oben das Temperatur-Konzentrations-Diagramm für das System Magnesiumsulfat-Wasser dargestellt und unten das Enthalpie-Konzentrations-Diagramm.

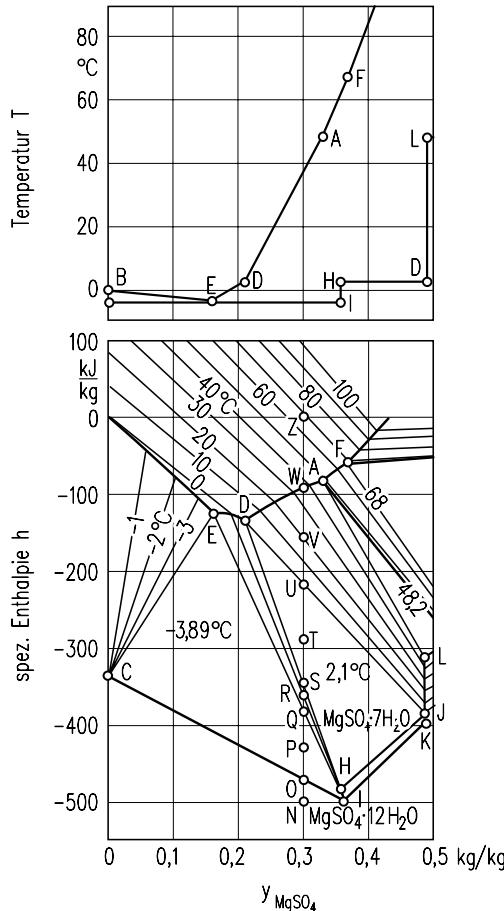


Abb. 1.5-3: Löslichkeits- und Enthalpie-Konzentrations-Diagramm einer wässrigen Magnesiumsulfatlösung.

Die Linie EB ist die Schmelzlinie und die Gerade EC die Erstarrungslinie (oder Solidus-Linie) im Bereich bis zur Konzentration des Eutektischen Punktes E. Die Schmelzlinie verschiedener Hydrate setzt sich vom Punkt E aus über EDF fort. Im Feld EBC stehen festes Wasser (Eis) und Magnesiumsulfatlösungen miteinander im Gleichgewicht. Das isotherme Dreieck ECI von $-3,89^{\circ}\text{C}$ kennzeichnet ein

Dreiphasensystem mit Magnesiumsulfatlösung der Zusammensetzung E mit darin befindlichem festen Wasser (Eis) sowie Magnesiumsulfatkristalle, welche auf ein Molekül MgSO_4 zwölf Moleküle Wasser enthalten. Das Dreieck DHJ repräsentiert ebenfalls ein Dreiphasensystem, nämlich festes $\text{MgSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und gesättigte Magnesiumsulfatlösung mit einem Massenanteil von $y^* = 0,21$. Die Flächen EDHI und DJLA enthalten Zweiphasensysteme, in welchen sich $\text{MgSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ -Kristalle in gesättigten Lösungen befinden (International Critical Tables 1933). Der Wärmeeffekt beim Auflösen eines Feststoffes i in Flüssigkeiten oder auch beim Auskristallisieren eines Stoffes i aus Lösungen lässt sich berechnen, wenn die Aktivität a_i oder der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i = a_i/\tilde{y}_i$ abhängig von der Temperatur bekannt ist. Die Größe

$$\Delta\tilde{h}_i^* = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_i^*}{\partial(1/T)} \right]_p \quad (1.5-6)$$

stellt die molare Phasenänderenthalpie dar, welche den Wärmeeffekt beim Auflösen dieses Feststoffes i in einer fast gesättigten Lösung beschreibt. In solchen Lösungen herrscht angenähert Gleichgewicht zwischen der festen und der fluiden Phase. Deshalb sind die Größen $\Delta\tilde{h}_i^*$ und a_i^* mit einem Stern versehen. Da es sich bei der Größe $\Delta\tilde{h}_i^*$ um den Wärmeeffekt der letzten noch lösbarer Moleküle handelt, spricht man auch von der letzten Lösungsenthalpie. Von der ersten Lösungsenthalpie spricht man, wenn ein Stoff i in reinem Lösungsmittel oder in einer unendlich verdünnten Lösung aufgelöst wird:

$$\Delta\tilde{h}_i^\infty = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln a_i}{\partial(1/T)} \right]_p \quad \text{für } a_i \rightarrow 0. \quad (1.5-7)$$

Ganze Lösungsenthalpie nennt man diejenige Energie, welche freigesetzt oder aufgenommen wird, wenn einem reinen Lösungsmittel lösbarer Stoff isobar-isotherm zugegeben wird, bis eine bestimmte Konzentration erreicht ist.

In jedem Fall setzt sich die Lösungsenthalpie aus zwei Anteilen zusammen, nämlich der endothermen Schmelzenthalpie und der exothermen Hydratationsenthalpie. Je nachdem, welcher Anteil überwiegt, kann die Lösungsenthalpie größer oder kleiner null sein, wie z. B. aus Tabelle 1.5-1 ersichtlich ist. Wenn man $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Wasser auflöst, wird die Lösung warm; bei der Auflösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ hingegen wird sie kalt.

Handelt es sich um ideale Gemische, ist $a_i = \tilde{y}_i$ oder $\tilde{y}_i = 1$. Die Gleichung (1.5-7) geht dann über in:

$$\Delta\tilde{h}_i^* = -\tilde{R} \cdot \left[\frac{\partial \ln \tilde{y}_i^*}{\partial (1/T)} \right]_p . \quad (1.5-8)$$

In diesem Fall ist die Lösungsenthalpie gleich der Schmelzenthalpie des reinen Stoffes.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass man durch das Festlegen einer Bezugstemperatur z. B. 0 °C für die reinen Stoffe bereits über die Enthalpie des Gemisches verfügt hat. So haben bei 0 °C z. B. Wasser/Äthylalkohol-Gemische eine negative Enthalpie, weil der Mischungsvorgang exotherm abläuft.

Tabelle 1.5-1: Lösungsenthalpie von Salzen.

Salz	$\Delta\tilde{h}_{SL}^\infty$ in kJ/mol (Lösungsenthalpie)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	– 500,0
Na_2SO_4	– 1,18
NaCl	+ 5,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	+ 78,0

Es wurde bereits erörtert, dass in Gasgemischen im Allgemeinen keine Mischungswärme auftritt. Deshalb lassen sich auch Enthalpie-Konzentrations-Diagramme für Gasgemische berechnen, sofern nur die spezifische Wärme und die Verdampfungswärme bekannt sind. Das Diagramm für feuchte Luft hat eine besonders große Bedeutung, weil es gestattet, viele Vorgänge im Bereich der Trocknungs-, Klima- und Kühltechnik einfach zu beschreiben. Deshalb soll der Berechnungsgang für das Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für Wasserdampf-Luft-Systeme kurz vorgestellt werden. In ähnlicher Weise lassen sich damit derartige Diagramme für Wasser/Inertgas-Gemische berechnen.

Beim Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für feuchte Luft hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Enthalpie nicht auf 1 kg Gemisch zu beziehen, sondern auf 1 kg trockene, also wasserfreie Luft +Y kg Wasser. Y ist demnach die Feuchtigkeit angegeben als Masse Wasser oder Wasserdampf bezogen auf 1 kg trockene Luft.¹

¹ In der übrigen Literatur wird für die Wasserbeladung der Luft der Buchstabe x verwendet. In diesem Buch gibt jedoch der Buchstabe Y die Beladung in der energiereichen Gasphase an. Diese Terminologie soll konsequent beibehalten werden.

Ausgehend von den Gasgleichungen für 1 kg trockene Luft mit der molaren Masse \tilde{M}_{G_r}

$$(p - p_i) \cdot V = 1 \text{ kg} \cdot \frac{\tilde{R}}{\tilde{M}_{G_r}} \cdot T \quad (1.5-9)$$

und Y kg Wasserdampf als Komponente i

$$p_i \cdot V = Y \cdot \frac{\tilde{R}}{\tilde{M}_i} \cdot T \quad (1.5-10)$$

erhält man unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung für die relative Sättigung folgende Gleichung für die Feuchtebeladung:

$$Y = \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_{G_r}} \cdot \frac{p_i^o}{\frac{p}{\varphi_i} - p_i^o} = 0,622 \cdot \frac{\varphi_i}{\frac{p}{p_i^o} - \varphi_i} \quad (1.5-11)$$

Da Mischungsenthalpien nicht auftreten, gilt für die Enthalpie von 1 kg trockener Luft und Y kg Feuchte das additive Gesetz:

$$h_{1+Y} = 1 \cdot h_{G_r} + Y \cdot h_i = c_{pG_r} \cdot T + Y \cdot (r_0 + c_{pi} \cdot T) \quad (1.5-12)$$

oder

$$h_{1+Y} = (c_{pG_r} + c_{pi} \cdot Y) \cdot T + r_0 \cdot Y \quad (1.5-13)$$

Hierin ist c_{pG_r} die spezifische Wärme der trockenen Luft, c_{pi} diejenige des Wasserdampfes und r_0 die Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 0 °C. Gemäß der Gleichung wird die Enthalpie dann zu 0, wenn sich flüssiges Wasser von 0 °C in Luft mit dieser Temperatur befindet.

Mit den entsprechenden Zahlenwerten für die spezifischen Wärmehöhen und Verdampfungsenthalpien ergibt sich schließlich die Gleichung

$$h_{1+Y} = (1 + 1,86 \cdot Y) \frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot T + 2500 \cdot Y \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (1.5-14)$$

Trägt man nun die Enthalpie h_{1+Y} abhängig von der Beladung Y mit der Temperatur T als Parameter auf, stellt man fest, dass sich der interessante Bereich ungünstig darstellen lässt. Deshalb hat man ein schieuwinkliges Enthalpie-Konzentrations-Diagramm eingeführt, bei welchem die Größe $Y \cdot r_0$ jeweils von der Waagerechten nach unten aufgetragen wird. Dieses Diagramm hat neben seinem Vorteil einen

gewissen Nachteil für Lernende, da nämlich die Isenthalpen nicht mehr horizontal, sondern schräg nach unten laufen.

In Abb. 1.5-4 ist das *Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für feuchte Luft bei 1 bar nach Mollier* dargestellt. Es enthält schräg nach unten verlaufende Isenthalpen und die im ungesättigten einphasigen Gebiet leicht ansteigenden Isothermen. Vergrößert man die Feuchte bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Dampfdruck immer mehr, so steigt auch die relative Sättigung φ_i an, bis sie beim Wert Y' den Wert 1 erreicht. Eine weitere Zufuhr von Feuchte kann vom System nicht mehr dampfförmig aufgenommen werden, sondern nur noch in kondensierter Phase. Die Sättigung ist erreicht. Das Enthalpie-Konzentrations-Diagramm enthält die sog. Sättigungslinie, welche für die relative Sättigung $\varphi_i = 1$ gilt. Unterhalb dieser Kurve erstreckt sich das Nebelgebiet, in welchem eine feste oder flüssige Wasserphase mit einer gasförmigen gesättigten Phase im Gleichgewicht steht. Die über Y' hinausgehende Flüssigkeit wird nicht mehr verdampft, so dass sich im Nebelgebiet die Isothermen nur noch wenig von den Isenthalpen im Steigungsmaß unterscheiden. Schließlich sind im Untersättigungsgebiet Linien gleicher relativer Sättigung $\varphi_i = \text{const.}$ eingetragen. Hat ein System einen größeren Feuchtegehalt als den Sättigungswert $Y = Y'$, berechnet sich die Enthalpie nach der Gleichung

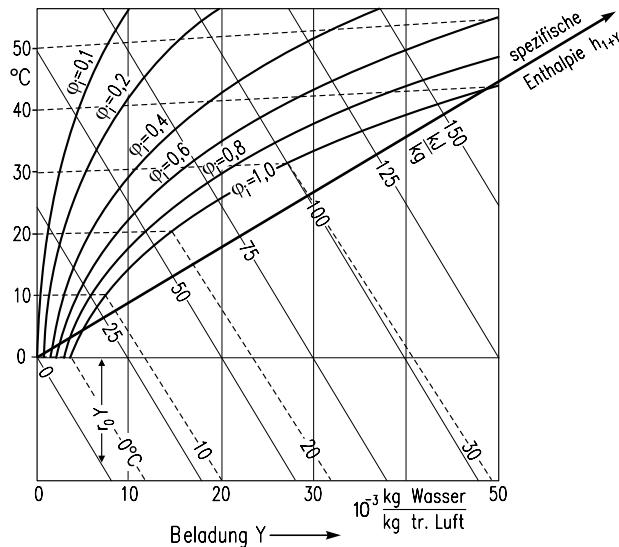


Abb. 1.5-4: Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft bei 1 bar nach Mollier. Die Beladung Y entspricht der Größe x in der übrigen Literatur.

$$h_{1+Y} = (c_{pG_r} + c_{pi} \cdot Y') \cdot T + r_0 \cdot Y' + (Y - Y') \cdot c_L \cdot T \quad (1.5-15)$$

und nach der Gleichung

$$h_{1+Y} = (c_{pG_r} + c_{pi} \cdot Y') \cdot T + r_0 \cdot Y' - (Y - Y') \cdot (\Delta h_{SL} - c_s \cdot T) \quad (1.5-16)$$

für flüssiges Wasser bzw. Eis. Will man ein derartiges Diagramm für einen anderen Gesamtdruck als 1 bar berechnen, so verschiebt sich vor allem die Sättigungslinie, während die Isenthalpen ihre Lage beibehalten, weil die spezifischen Wärmeln im Bereich kleiner Drücke nur wenig druckabhängig sind.

Zur Vereinfachung der Schreibweise gelte künftig für feuchte Luft:

$$h_{1+Y} = h . \quad (1.5-17)$$

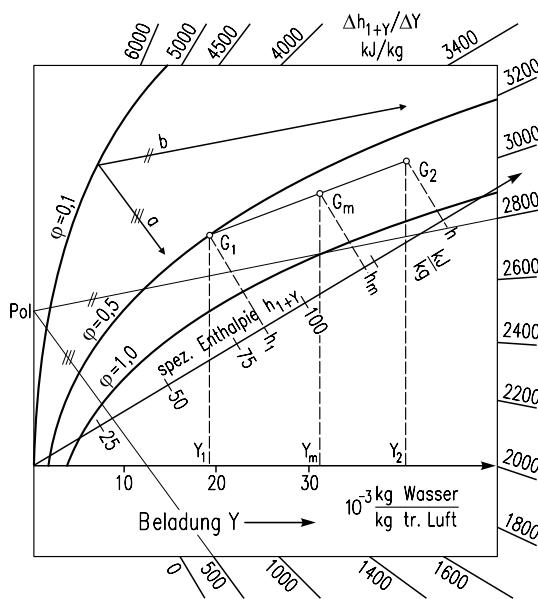


Abb. 1.5-5: Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft mit eingezeichnetem Randmaßstab für das Zumischen von Wasser oder Wasserdampf. Als Beispiele sind zum einen das Mischen von zwei Luftmengen $G_1 + G_2$, zum anderen das Zumischen von Wasser (a) bzw. von Wasserdampf (b) dargestellt.

Mit Hilfe des Enthalpie-Konzentrations-Diagramms für feuchte Luft lässt sich das Mischen von zwei feuchten Luftmengen G_1 (mit Y_1 , h_1 und T_1) und G_2 (mit Y_2 , h_2 und T_2) einfach beschreiben, s. Abb. 1.5-5. Hier werden Stoff- und Enthalpiebilanzen aufgestellt. Die Stoffbilanz für den Stoff Wasser liefert

$$G_{r1} \cdot Y_1 + G_{r2} \cdot Y_2 = (G_{r1} + G_{r2}) \cdot Y_m, \quad (1.5-18)$$

worin die Größe Y_m die Feuchtebeladung der Mischung $G_{r1} + G_{r2}$ ist. Andererseits ergibt sich für die Enthalpiebilanz

$$G_{r1} \cdot h_1 + G_{r2} \cdot h_2 = (G_{r1} + G_{r2}) \cdot h_m \quad (1.5-19)$$

mit der Enthalpie h_m der Mischung. Eine Kombination der letzten beiden Gleichungen liefert die Mischungsregel

$$\frac{h_2 - h_m}{h_m - h_1} = \frac{Y_2 - Y_m}{Y_m - Y_1}. \quad (1.5-20)$$

Die Beladung der Mischung beträgt

$$Y_m = \frac{Y_2 + \frac{G_{r1}}{G_{r2}} \cdot Y_1}{1 + \frac{G_{r1}}{G_{r2}}}. \quad (1.5-21)$$

Mischt man zur Luftmenge G_1 nicht feuchte Luft, sondern Wasser L (oder Wasserdampf) mit der Enthalpie h_L zu, so lauten die Bilanzgleichungen

$$G_{r1} \cdot Y_1 + L = G_{r1} \cdot Y_m \text{ oder } Y_m = Y_1 + \frac{L}{G_{r1}} \quad (1.5-22)$$

für den Stoff und

$$G_{r1} \cdot h_1 + L \cdot h_L = G_{r1} \cdot h_m \quad (1.5-23)$$

für die Enthalpie. Eine Umformung der letzten Gleichung unter Berücksichtigung der Stoffbilanz liefert

$$\frac{h_m - h_1}{Y_m - Y_1} = \frac{\Delta h}{\Delta Y} = h_L. \quad (1.5-24)$$

Damit lässt sich die Richtung der Zustandsänderung der Luft bei Zugabe von Wasser oder Wasserdampf mit der Enthalpie h_L angeben. Diese Richtung ist als Randmaßstab in Abb. 1.5-5 eingetragen. Zugabe von flüssigem Wasser führt stets zur Sättigung der feuchten Luft. Dagegen bleibt die Luft ungesättigt, wenn Wasserdampf mit einer entsprechend großen Enthalpie zugemischt wird.

Formelzeichen

A	kJ	Hamaker-Energie
A	m^2	Oberfläche
a		Aktivität $a = \gamma \cdot x$
c	kg/m^3	Massenkonzentration
c	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spez. Wärmekapazität
\tilde{e}	kJ/kmol	molare Energie
f	Pa	Fugazität
G	kJ	freie Enthalpie
\tilde{g}	kJ/kg	spez. freie Enthalpie
\tilde{g}	kJ/kmol	molare freie Enthalpie
H	kJ	Enthalpie
\tilde{h}	kJ/kg	spez. Enthalpie
\tilde{h}	kJ/kmol	molare Enthalpie
He	$\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$	Henrykoeffizient
K		Gleichgewichtskonstante
m		Zahl der Ionen
N_A	$1/\text{kmol}$	Avogadro-Konstante
N_S		Zahl der Abschnitte
n	mol/kg	Beladung
p	Pa	Druck
q	kJ/kg	spez. Wärme
R	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spez. Gaskonstante
\tilde{R}	$\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	univ. Gaskonstante
r	m	Radius
S		Selektivität
S	kJ/K	Entropie
s	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	spez. Entropie
\tilde{s}	$\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$	molare Entropie
T	K	absolute Temperatur
u	kJ/kg	spez. innere Energie
V	m^3	Volumen
v	m^3/kg	spez. Volumen
\tilde{v}	m^3/kmol	molares Volumen
w	kJ/kg	spez. Arbeit
x, y, z	kg/kg	Massenanteil
$\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$	kmol/kmol	Molanteil
Z		Realgasfaktor
z	m	Höhe

Griechische Symbole

γ	Aktivitätskoeffizient
----------	-----------------------

γ	J/m^2	Grenzflächenspannung
Λ		Parameter
Δ	kJ	Parameter
λ	kJ/mol	Wechselwirkungs-, Phasenänderungsenthalpie
μ	kJ/mol	chemisches Potential
$\tilde{\rho}$	$kmol/m^3$	molare Dichte
ρ	kg/m^3	spez. Dichte
σ	m	Moleküldurchmesser
φ		relative Sättigung
φ		Fugazitätskoeffizient
π	J/m^2	Spreitungsdruck
θ		Bedeckungsgrad

Indices

$a, b, c \dots i, j$	Komponenten
b	boiling
c	kritisch
E	Exzess
G	Gas
id	ideal
L	Flüssigkeit (Liquid)
osm	osmotisch
p	bei konstantem Druck
r	gekrümmt, rein
$real$	real
S	Feststoff
s	Gefrier
tot	total
v	bei konstantem Volumen

2 Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung

In verfahrenstechnischen Apparaten wie Verdampfern, Kolonnen, Fest- und Fließbettreaktoren, Rührwerken usw. laufen Strömungsvorgänge ab, welche häufig die Wirksamkeit und das Leistungsvermögen bestimmen. Dabei kann es sich um ein- oder mehrphasige Strömungen handeln. Eine Phase liegt z. B. in Rührwerken zum Homogenisieren mischbarer Flüssigkeiten vor, während in Verdampfungskristallisatoren drei Phasen vorhanden sind. Häufig sind zwei Phasen an der Strömung beteiligt. In Blasen- und Tropfensäulen, Sprudelschichten, Fließbetten sowie in Suspendier- und Dispergierrührwerken laufen zweiphasige Strömungsvorgänge ab, wobei eine disperse Phase in einer kontinuierlichen Phase verteilt ist. Dagegen liegt in seltenen Füllkörper- und Filmkolonnen die flüssige Phase als Film oder Rinnensal vor. In vielen verfahrenstechnischen Apparaten befinden sich Einbauten, welche ein- oder mehrphasig um- oder durchströmt werden. Hierzu zählen:

- Lochplatten aller Art. Beispiele sind Siebböden von Rektifikations-, Absorptions- und Extraktionskolonnen. Die Löcher können durch Kappen, Glocken oder Ventile abgedeckt sein, um zu erreichen, dass sie in einem bestimmten Belastungsbereich nur von einer Phase durchströmt werden. Auf einem Kolonnenboden bewegen sich die beiden Phasen in Kreuzstrom.
- Füllkörper oder Packungen. Beispiele sind Füllkörper- und Packungskolonnen für die Rektifikation, Absorption und Extraktion. Hierbei überströmt eine Phase die Packungselemente in Form eines Filmes oder Rinnals, während die zweite Phase durch die freibleibenden Räume sich im Gegenstrom dazu bewegt. Packungen können darüber hinaus Stoffaustauschelemente (z. B. Ionenaustauscher oder Adsorbentien wie Molekularsiebe, Silicagel, Aktivkohle) wie auch zu behandelndes Gut (zu trocknende oder zu extrahierende Partikel) sein.
- Feste oder fluide Partikel bewegen sich durch ein Fluid oder werden schwebend von einem Fluid überströmt. Hierzu zählen Gas- oder Flüssigkeitsfließbetten, welche als Trockner, Adsorber oder Kristallisatoren eingesetzt werden können. Im Falle von fluiden Partikeln sind disperse Gas/Flüssigkeits-Schichten (Tropfen in Gas oder Blasen in einer Flüssigkeit) auf Kolonnenböden oder in Blasen- oder Tropfensäulen zu nennen.

Bei der Gestaltung von Apparaten und der Anordnung von Einbauten oder Füllungen kommt es darauf an,

- die Fluidströme über den ganzen Apparatequerschnitt gleichmäßig zu verteilen,
- eine Kolbenströmung der Phasen anzustreben und damit die Rückvermischung zu vermindern,
- die im Gegenstrom sich bewegenden Phasenströme so zu begrenzen, dass der Gegenstrom erhalten bleibt. (So soll z. B. die einen Boden überströmende Phase möglichst nicht von der durch den Boden strömenden Phase mitgerissen werden),
- eine große Phasengrenzfläche für den Wärme- und Stoffübergang zu schaffen. Es wird angestrebt, Berechnungsansätze für zweiphasige Strömungsvorgänge systembezogen zu beschreiben. Dabei ist es zweckmäßig, zunächst Gesetze der einphasigen Strömung kurz vorzustellen.

2.1 Einige Gesetze der Einphasenströmung

Solange die Unterschiede der Elementarteilchen (Atome, Ionen, Moleküle, „molekulardispers“) gering sind, kann ein Fluid als einphasig beschrieben werden.

2.1.1 Massenerhaltungssatz und Kontinuitätsgleichung

Der Massenerhaltungssatz wird zunächst allgemein, d. h. für den instationären, dreidimensionalen Fall formuliert. Die Dichte wird mit ρ , die Zeit mit t und der Geschwindigkeitsvektor mit seinen Anteilen u , v und w in x -, y - bzw. z -Richtung mit \mathbf{v} bezeichnet. Die in ein Volumenelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ einfließende einschließlich der an- oder abgereicherten Masse abzüglich der ausfließenden Masse muss Null sein:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial z} = 0 \quad (2.1-1)$$

oder

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \cdot \mathbf{v}) = 0. \quad (2.1-2)$$

Für die stationäre, inkompressible, ebene Strömung gilt dann

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (2.1-3)$$

Im Falle der eindimensionalen, stationären Strömung erhält man schließlich für den Massenstrom \dot{M} an den Stellen 1 und 2 in einem Strömungskanal in z -Richtung (Abb. 2.1-1).

$$\dot{M} = w_1 \cdot f_1 \cdot \rho_1 = w_2 \cdot f_2 \cdot \rho_2 \quad (2.1-4)$$

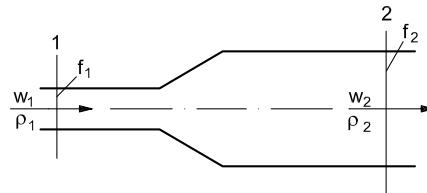


Abb. 2.1-1: Strömungskanal.

Dies bedeutet, dass der Massenstrom \dot{M} konstant bleibt. Die letzte Gleichung stellt die Kontinuitätsgleichung dar. Ist der Leitungsquerschnitt konstant, also $f_1 = f_2$, so bleibt auch die Massenstromdichte $\dot{m} = \rho \cdot w$ konstant:

$$\dot{m} = \rho_1 \cdot w_1 = \rho_2 \cdot w_2 \text{ oder } \rho \cdot w = \text{const.} \quad (2.1-5)$$

Im Falle eines inkompressiblen Fluids ($\rho \neq f(T, p)$) ändert sich die Geschwindigkeit nicht:

$$w_1 = w_2 \text{ oder } w = \text{const.} \quad (2.1-6)$$

2.1.2 Wirbelfreie Bewegung und Wirbelbewegung

In der Strömungsmechanik unterscheidet man zwischen Potential- und Wirbelströmungen. Eine Potentialströmung liegt vor, wenn sich die Strömungsgeschwindigkeit v als Gradient eines Geschwindigkeitspotentials Φ darstellen lässt:

$$v = \text{grad} \Phi = i \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} + j \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial y} + k \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial z}. \quad (2.1-7)$$

Im Falle einer inkompressiblen Potentialströmung ($\text{div} v = 0$) gilt dann:

$$\Delta \Phi = \text{div}(\text{grad} \Phi) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0. \quad (2.1-8)$$

Nach den Regeln der Vektoranalysis ist $\text{rot}(\text{grad}\Phi) = \text{rot}\mathbf{v} = 0$. Eine Potentialströmung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Rotation der Geschwindigkeit Null ist. Dagegen gilt für Wirbelströmungen

$$\text{rot}(\text{grad}\Phi) = \text{rot}\mathbf{v} \neq 0. \quad (2.1-9)$$

Reale Strömungen lassen sich häufig angenähert durch die Gesetze der Potentialströmung beschreiben, was die mathematische Behandlung von Strömungsproblemen vereinfacht.

2.1.3 Das zähe Fluid

Bei der Strömung eines realen Newtonschen Fluids wird stets ein Teil der mechanischen Energie in Wärme oder Schallenergie umgewandelt. Im Falle der Formänderung eines realen Fluids werden Widerstandskräfte ausgelöst, welche durch die innere Reibung bedingt sind. Bewegt man gemäß Abb. 2.1-2 eine bewegliche Platte auf einer Fluidschicht, beträgt die auf die Plattenfläche A bezogene Widerstandskraft F

$$\frac{F}{A} = \tau = -\eta \cdot \frac{dw}{dy}. \quad (2.1-10)$$

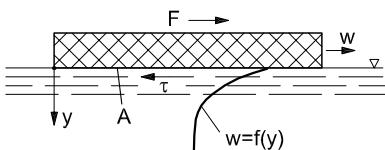


Abb. 2.1-2: Durch eine Platte induzierte Schubspannung in einer Flüssigkeit.

Hierin ist τ die Schubspannung, $\dot{\gamma} = dw/dy$ das Geschwindigkeits- oder Schergefälle und η die dynamische Viskosität. Auf Nicht-Newtonsche Fluide gemäß der Definition $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^m$ mit der Konsistenz k und dem Fließbeiwert m ($m < 1$: strukturviskos; $m > 1$: dilatant) wird nicht näher eingegangen. Die dynamische Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung. Für ein ideales Fluid ist $\eta = 0$. Die dynamische Viskosität steigt bei Gasen mit der Temperatur an, während sie bei Flüssigkeiten damit abfällt.

2.1.4 Navier-Stokes-, Euler- und Bernoulli-Gleichungen

Das Kräftegleichgewicht an einem Volumenelement liefert die Navier-Stokesche Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{g} - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad } p + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta \mathbf{v}. \quad (2.1-11)$$

Hierin ist $d\mathbf{v}/dt$ die substantielle Beschleunigung, also die Ableitung der Geschwindigkeit nach der Zeit und den drei Ortskoordinaten. Die Größen \mathbf{g} und p bezeichnen die Erdbeschleunigung bzw. den Druck. Für ideale reibungsfreie Fluide wird $\eta = 0$. Die Navier-Stokes-Gleichungen gehen in die Euler-Gleichungen über, welche für die Geschwindigkeit u , v und w in den Koordinatenrichtungen x , y , z wie folgt lauten:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial u}{\partial z} = g_x - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{für die x-Richtung,}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = g_y - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} \quad \text{für die y-Richtung,}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial w}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial w}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial w}{\partial z} = g_z - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \quad \text{für die z-Richtung.}$$

Oder in Vektorform:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{g} - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad} p. \quad (2.1-12)$$

Die Integration der Euler-Gleichung für den stationären, eindimensionalen Fall in z -Richtung liefert die Bernoulli-Gleichung

$$\frac{w^2}{2 \cdot g} + z + \frac{p}{\rho \cdot g} = \text{const.} [m, \text{"Druckhöhe"}] \quad (2.1-13)$$

oder

$$\frac{\rho \cdot w^2}{2} + z \cdot \rho \cdot g + p = \text{const.} [kg/(s^2 m), N/m^2, J/m^3, \text{Druck oder volumenbezogene Energie}] \quad (2.1-14)$$

oder

$$\frac{w^2}{2} + z \cdot g + \frac{p}{\rho} = \text{const.} [m^2/s^2, J/kg, \frac{\text{Energie}}{\text{Masseneinheit}}]. \quad (2.1-15)$$

Das erste Glied ist der Geschwindigkeitsdruck, das zweite der Höhendruck oder die Druckhöhe und das dritte der statische Druck. Die letzte Gleichung sagt aus, dass in reibungsfreien Fluide die Energie pro Masseneinheit konstant bleibt. So lässt sich z. B. Geschwindigkeitsenergie in Druckenergie umwandeln und umgekehrt. Deshalb stellt diese Gleichung auch den Energieerhaltungssatz für ein iso-

thermes System ohne Zufuhr oder Entnahme von Arbeit dar. Den Impuls \mathbf{I} erhält man, wenn die Masse M mit der Geschwindigkeit \mathbf{w} multipliziert wird:

$$\mathbf{I} = M \cdot \mathbf{w}. \quad (2.1-16)$$

Für ein Volumenelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ gilt somit

$$d\mathbf{I} = \rho \cdot \mathbf{w} \cdot dx \cdot dy \cdot dz. \quad (2.1-17)$$

Die zeitliche Änderung des Impulses ist gleich der Summe aller angreifenden Volumen-, Druck- und Zähigkeitskräfte $\Sigma \mathbf{F}$

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \Sigma \mathbf{F}. \quad (2.1-18)$$

Multipliziert man den Massenstrom $\dot{M} = dM/dt$ mit der Geschwindigkeit \mathbf{w} , erhält man den Impulsstrom $\dot{M} \cdot \mathbf{w}$. Der auf die Querschnittsfläche f bezogene Impulsstrom ist die Impulsstromdichte

$$\frac{\dot{M}}{f} \cdot \mathbf{w} = \dot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{w}. \quad (2.1-19)$$

Die skalare Multiplikation der Vektoren $\dot{\mathbf{m}}$ und \mathbf{w} liefert eine volumenbezogene Arbeit oder eine volumenbezogene Energie, die die Dimension eines Druckes besitzt.

Bei der horizontalen Strömung ist die differentielle Änderung der Impulsstromdichte eines idealen Fluids gleich der differentiellen Änderung des Druckes p :

$$d(\dot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{w}) = dp. \quad (2.1-20)$$

Wenn die Massenstromdichte \dot{m} zeitlich konstant ist, lässt sich diese Gleichung auch wie folgt schreiben:

$$d(\dot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{w}) = \rho \cdot \mathbf{w} \cdot d\mathbf{w} = dp \quad (2.1-21)$$

oder integriert von $w = 0$ bis w und von p_1 bis p_2 :

$$\frac{\rho \cdot w^2}{2} = p_1 - p_2. \quad (2.1-22)$$

Diese Gleichung gibt an, welche Zunahme an Geschwindigkeitsenergie sich maximal erreichen lässt, wenn der Druck von p_1 nach p_2 , abfällt. Andererseits sagt diese Gleichung aus, welche Druckerhöhung $p_1 - p_2$ maximal erzielbar ist, wenn ein Fluid mit der Geschwindigkeit w verlustfrei bis auf $w = 0$ verzögert wird.

Impuls- und Energiesatz sind somit zwei verschiedene Aussagen des gleichen Sachverhaltes.

Sind Trägheits- und Schwerkräfte, F_ρ bzw. F_g in den Navier-Stokes-Gleichungen vernachlässigbar, spricht man von Schleichströmungen

$$\text{grad}p = \eta \cdot \Delta v. \quad (2.1-23)$$

Für den stationären eindimensionalen Fall in z -Richtung erhält man unter Berücksichtigung der Gleichung für die Schubspannung

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}. \quad (2.1-24)$$

Diese Gleichung beschreibt den Vorgang einer schleichenden Strömung.

2.1.5 Laminare und turbulente Strömung in Rohren und Öffnungen

Grundsätzlich muss man zwischen der laminaren und der turbulenten Strömung unterscheiden. Bei der laminaren oder Schichtenströmung bewegen sich alle Fluidelemente auf nebeneinander laufenden Bahnen, welche sich nicht durchkreuzen.

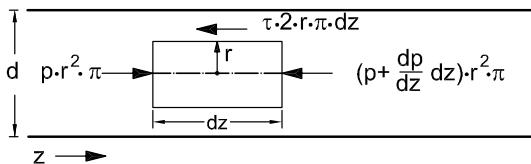


Abb. 2.1-3: Druck und Schubspannung an einem Flüssigkeitszylinder bei laminarer Strömung.

Die Unterschiede lassen sich am einfachsten am Beispiel der Rohrströmung erklären. Gemäß Abb. 2.1-3 lässt sich bei laminarer Strömung für einen Flüssigkeitszylinder mit dem Radius r und der Länge dz folgendes Kräftegleichgewicht anschreiben:

$$\tau \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dz = p \cdot r^2 \cdot \pi - \left(p + \frac{dp}{dz} \cdot dz \right) \cdot r^2 \cdot \pi. \quad (2.1-25)$$

oder unter Berücksichtigung der Gleichung für die Schubspannung

$$-\eta \cdot \frac{dw(r)}{dr} = -\frac{r}{2} \cdot \frac{dp}{dz}. \quad (2.1-26)$$

Nach der Integration von $r = 0$ bis $r = R = d/2$ erhält man

$$w(r) = \frac{1}{4 \cdot \eta} \cdot \frac{dp}{dz} \cdot (r^2 - R^2). \quad (2.1-27)$$

Hierbei wurde die Haftbedingung berücksichtigt, die aussagt, dass an der Rohrwand die Geschwindigkeit $w = 0$ ist:

$$w(r = R) = 0. \quad (2.1-28)$$

Die mittlere Geschwindigkeit w ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{V} = R^2 \cdot \pi \cdot w. \quad (2.1-29)$$

Andererseits erhält man für den Volumenstrom, wenn man die Geschwindigkeit $w(r)$ über die Querschnittsfläche integriert:

$$\dot{V} = \int_0^R w(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr. \quad (2.1-30)$$

Die Integration führt zu einer Gleichung für das Geschwindigkeitsprofil der laminaren Rohrströmung mit der Geschwindigkeit w als Bezugsgröße

$$w(r) = 2 \cdot w \left[1 - \left(\frac{2 \cdot r}{d} \right)^2 \right]. \quad (2.1-31)$$

Die maximale Geschwindigkeit w_{max} in der Rohrachse ist doppelt so groß wie die mittlere Geschwindigkeit w :

$$w_{max} = 2 \cdot w, \quad (2.1-32)$$

wobei sich die Größe w aus der Kontinuitätsgleichung berechnet:

$$\dot{M} = w \cdot f \cdot \rho. \quad (2.1-33)$$

Der Druckverlust dp des Fluids bezogen auf die Rohrlänge dz beträgt dann:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{8 \cdot \eta \cdot w}{R^2}. \quad (2.1-34)$$

Diese sog. Hagen-Poiseuille-Gleichung beschreibt den Verlust an volumenbezogener Energie bei der laminaren Rohrströmung für die Längeneinheit.

Die Reynolds-Zahl Re , das Verhältnis aus der Trägheits- und der Zähigkeitskraft, entscheidet darüber, ob eine laminare oder turbulente Strömung vorliegt. Bei der

Rohrströmung wird diese Kennzahl mit dem Rohrdurchmesser d und der mittleren Geschwindigkeit w gebildet.

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}. \quad (2.1-35)$$

Ist diese Reynolds-Zahl bei der Rohrströmung größer als 2300, ist die laminare Strömung nicht mehr stabil. Das Geschwindigkeitsprofil der turbulenten Strömung ergibt sich zu

$$\frac{w(r)}{w_{max}} = \left(1 - \frac{2 \cdot r}{d}\right)^n. \quad (2.1-36)$$

Hierbei ist der Exponent n gemäß Abb. 2.1-4 von der Reynolds-Zahl abhängig. Bei vollturbulenter Strömung hängt der Druckverlust nicht mehr von der Viskosität des Fluids ab, sondern nur noch von der Dichte.

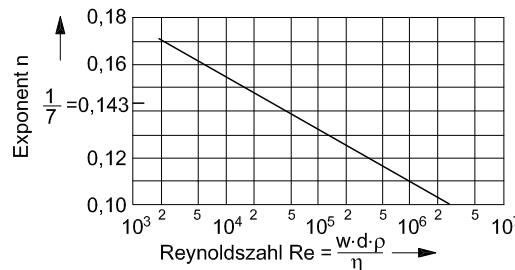


Abb. 2.1-4: Exponent n zur Ermittlung des Geschwindigkeitsprofils abhängig von der Reynolds-Zahl bei turbulenter Rohrströmung.

Der Druckverlust Δp eines Fluids beim Durchströmen einer Rohrstrecke mit dem Durchmesser d und der Länge L folgt aus dem allgemeinen Widerstandsgesetz:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{w^2 \cdot \rho}{2} \cdot \frac{L}{d}. \quad (2.1-37)$$

Die Widerstandszahl λ lässt sich für den Fall der laminaren Strömung theoretisch aus der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnen und beträgt

$$\lambda = \frac{64}{Re} \text{ für } Re < 2300. \quad (2.1-38)$$

In Abb. 2.1-5 ist die Widerstandszahl λ für verschiedene raue Rohre mit der mittleren Rauigkeitserhebung k abhängig von der Reynolds-Zahl dargestellt. Die Gleichung des allgemeinen Widerstandsgesetzes sowie die Widerstandszahl gemäß Abb. 2.1-5 gestatten, den Druckverlust von Fluiden in Rohrleitungen zu berechnen.

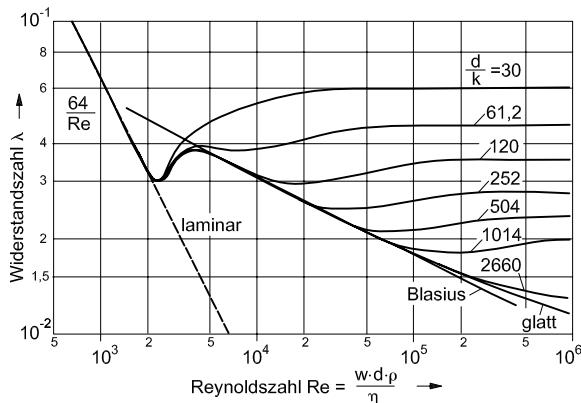


Abb. 2.1-5: Widerstandszahl abhängig von der Reynolds-Zahl für verschiedene Rauigkeits-erhebungen k .

Eine zusätzliche Druckänderung tritt auf, wenn sich der Rohrquerschnitt ändert. Es wird hier nur die sprungartige Verengung vom Querschnitt f auf f_0 und die sprungartige Erweiterung von f_0 auf f behandelt, s. Abb. 2.1-6. Im Falle einer turbulenten Strömung und einer sprungartigen Querschnittsänderung gelten für diese Druckverluste folgende Beziehungen:

Sprungartige Verengung

$$\Delta p = \left(\frac{f_0}{f_e} - 1 \right)^2 \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w_0^2$$

Sprungartige Erweiterung

$$\Delta p = \left(1 - \frac{f_0}{f} \right)^2 \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w_0^2. \quad (2.1-39)$$

Das Verhältnis $f_e/f_0 = w_0/w_e$ wird Kontraktionszahl μ genannt. Die Größe f_e ist der engste Strömungsquerschnitt. Für scharfkantige Öffnungen erhält man für die Kontraktionszahl

$$\mu = \frac{\pi}{\pi + 2} = 0,61. \quad (2.1-40)$$

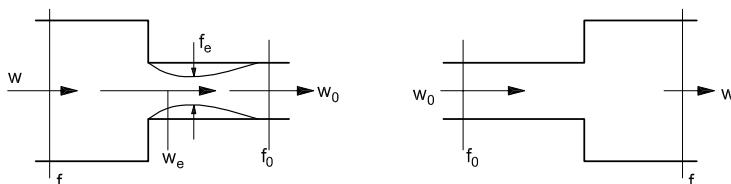


Abb. 2.1-6: Plötzlich verengtes Rohr (links) und plötzlich erweitertes Rohr (rechts).

In vielen verfahrenstechnischen Apparaten werden Lochplatten mit der Dicke L und dem Lochdurchmesser d_0 von einem Fluid durchströmt. Ist der Druckverlust

Δp dabei klein gegenüber dem Systemdruck ($\Delta p \ll p$) und handelt es sich um scharfkantige Löcher, lässt sich der Druckverlust wie folgt berechnen:

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w_0^2. \quad (2.1-41)$$

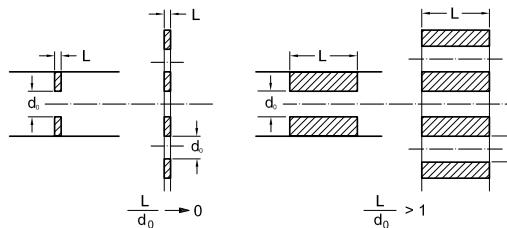


Abb. 2.1-7: Öffnung oder Lochplatte mit kleinem Verhältnis L/d_0 (links) sowie mit großem Verhältnis L/d_0 (rechts).

Der Widerstandsbeiwert ξ hängt vom Verhältnis der Plattendicke L zum Lochdurchmesser d_0 und vom Öffnungsverhältnis $\varphi = w/w_0$ ab, Abb. 2.1-7. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden (Stichlmair 1978):

a) $\frac{L}{d_0} \rightarrow 0$.

Dann ist

$$\xi = \left(\frac{1}{\mu} - \varphi \right)^2$$

oder, wenn $\varphi \rightarrow 0$

$$\xi_0 = \left(\frac{1}{\mu} \right)^2 = 2,69.$$

b) $\frac{L}{d_0} \gg 1$.

Dann ist

$$\xi = \left(\frac{1}{\mu} - 1 \right)^2 + (1 - \varphi)^2$$

oder, wenn $\varphi \rightarrow 0$

$$\xi_0 = \left(\frac{1}{\mu} - 1 \right)^2 + 1 = 1,41. \quad (2.1-42)$$

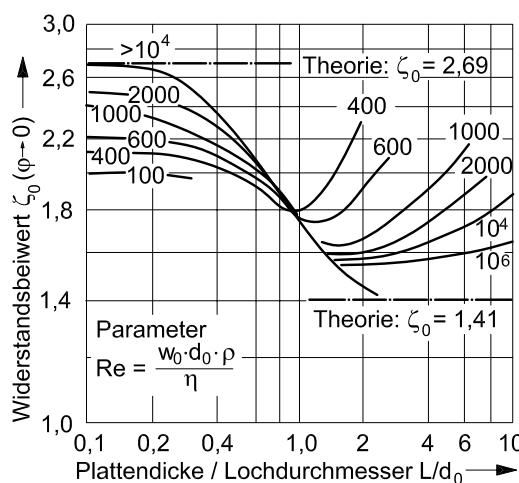


Abb. 2.1-8: Widerstandsbeiwert für Fluide abhängig vom Verhältnis L/d_0 von Öffnungen für verschiedene Reynolds-Zahlen.

Für andere Verhältnisse L/d_0 und beliebige Reynolds-Zahlen $Re = w_0 \cdot d_0 \cdot \rho / \eta$ lässt sich ζ_0 aus Abb. 2.1-8 entnehmen. Sind die Löcher nicht scharfkantig, sondern abgerundet, so dass keine Ablösung entsteht, ist $\zeta_0 \approx 1$.

2.1.6 Das turbulente Strömungsfeld

In Apparaten technischer Größe liegt eine laminare Strömung nur vor, wenn die Viskosität des Fluids entsprechend groß ist. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten ist stets mit turbulenter Strömung zu rechnen. Diese Strömungsart ist dadurch gekennzeichnet, dass der mittleren Strömungsgeschwindigkeit w , welche unabhängig von der Zeit sein mag, eine zeitabhängige Schwankungsbewegung w' überlagert ist. Die Zerlegung der turbulenten Strömungsgeschwindigkeit lautet im kartesischen Koordinatensystem

$$\begin{aligned} u(t) &= u + u'(t), \\ v(t) &= v + v'(t), \\ w(t) &= w + w'(t). \end{aligned} \quad (2.1-43)$$

Der Mittelwert von z. B. w wird als zeitlicher Mittelwert in einem festgehaltenen Raumpunkt gebildet, wobei über eine Zeit τ integriert wird:

$$w = \frac{1}{\tau} \cdot \int_0^{\tau} w(t) dt. \quad (2.1-44)$$

Neben dem zeitlichen Mittelwert w interessieren besonders Mittelwerte, welche die Schwankungsbewegung näher beschreiben. Nach Definition verschwinden die einfachen Mittelwerte der Schwankungsbewegung:

$$\bar{u}' = 0, \bar{v}' = 0, \bar{w}' = 0. \quad (2.1-45)$$

Dagegen sind die quadratischen Mittelwerte von Null verschieden:

$$\overline{u'^2} \neq 0; \overline{v'^2} \neq 0; \overline{w'^2} \neq 0. \quad (2.1-46)$$

Im Falle der isotropen Turbulenz (welche z. B. in einem Rührwerk angenähert vorliegt) sind die Mittelwerte der Schwankungsgeschwindigkeit unabhängig von der Raumrichtung. Der Effektivwert der Schwankungsgeschwindigkeit w'_{eff} ergibt sich aus

$$w'_{eff} = \sqrt{\overline{w'^2}}. \quad (2.1-47)$$

Das Verhältnis des Effektivwertes w'_{eff} zum Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeit im gleichen Raumpunkt wird als Turbulenzgrad Tu bezeichnet:

$$Tu = \frac{w'_{eff}}{w} = \frac{\sqrt{w'^2}}{w}. \quad (2.1-48)$$

Neben Geschwindigkeitsschwankungen treten in einem turbulenten Strömungsfeld auch Schwankungen der Schubspannung und des Druckes auf.

2.1.7 Molekularströmung und Molekulardiffusion

Die bisher gemachten Ausführungen sind nur für den Fall gültig, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle sehr klein ist verglichen mit dem durchströmten Durchmesser d . Dies ist für übliche Rohre mit Durchmessern von mehr als einigen Millimetern nicht mehr zutreffend, wenn der Druck eines Gases unter 1 Pa abgesenkt wird. Adsorbentien und zu trocknende Güter enthalten häufig Poren, welche Durchmesser von einigen Zehntel Nanometern besitzen. In diesem Falle kann schon bei Normaldruck die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle etwa so groß sein wie die Porenabmessung. Das Verhältnis der mittleren freien Weglänge Λ zum Durchmesser d eines Rohres oder einer Pore wird Knudsen-Zahl Kn genannt:

$$Kn = \frac{\Lambda}{d}. \quad (2.1-49)$$

Ist die Knudsen-Zahl kleiner als 0,01, tritt laminare Strömung auf. Zwischen $0,01 < Kn < 1$ befindet sich ein Übergangsgebiet, in welchem die sog. Gleitströmung vorliegt. Bei Knudsen-Zahlen größer als Eins herrscht Molekularströmung. Da man hier die innere Reibung des Gases vernachlässigen kann, ist die Druckverlustgleichung für die laminare Strömung nicht mehr gültig. Bei der Molekularströmung werden die Atome und Moleküle an den Rohrwänden reflektiert. Gehorchen die Teilchen nicht den Gesetzen des vollkommen elastischen Stoßes, tritt eine difusive Reflexion ein, s. Abb. 2.1-9. Die Teilchen werden dann unter einem anderen Winkel als dem Aufprallwinkel zurückgeworfen.

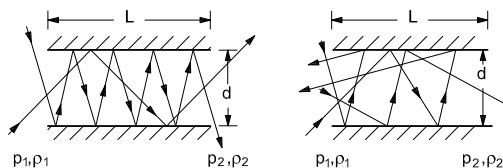


Abb. 2.1-9: Molekularströmung bei vollkommen elastischem Stoß mit der Wand (links) und bei diffuser Reflexion (rechts).

Die Zahl der pro Zeiteinheit in das Rohr eintretenden Moleküle \dot{N} beträgt nach (Grassmann 1961):

$$\dot{N} = \frac{n_v}{4} \cdot \overline{w_{Mol}} \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4}. \quad (2.1-50)$$

Hierin ist n_v die in der Volumeneinheit vorhandene Zahl von Molekülen und die Größe $\overline{w_{Mol}}$ der Mittelwert des Betrages der Molekülgeschwindigkeit gemäß

$$\overline{w_{Mol}} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi}}. \quad (2.1-51)$$

Diese Beziehung ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie. Die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes mit der Wand ist dem Verhältnis L/d proportional. Die Zahl der pro Zeiteinheit in Hinrichtung (1) wandernden Moleküle \dot{N}_1 ergibt sich zu:

$$\dot{N}_1 = C_1 \cdot \frac{n_v}{4} \cdot \overline{w_{Mol}} \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{d}{L} = C \cdot n_v \cdot \frac{\overline{w_{Mol}} \cdot d^3}{L}. \quad (2.1-52)$$

Eine genaue, allerdings etwas umfangreiche Rechnung liefert für die Konstante den Wert $C = \pi/12$. Mit der Masse eines Moleküls M_{Mol} und der Gasdichte ρ_1 am Eintritt bekommt man dann

$$\dot{M}_1 = \dot{N}_1 \cdot M_{Mol} = \frac{\pi}{12} \cdot \overline{w_{Mol}} \cdot \frac{d^3}{L} \cdot \rho_1. \quad (2.1-53)$$

Eine analoge Beziehung ergibt sich für die Rückrichtung (2). Führt man mit ρ eine mittlere Dichte ein, welche gleich dem arithmetischen Mittelwert am Ein- und am Austritt ist, beträgt die Nettorate

$$\dot{M} = \dot{M}_1 - \dot{M}_2 = \frac{\pi}{12} \cdot \left(\rho + \frac{\Delta \rho}{2} \right) \cdot \overline{w_{Mol}} \cdot \frac{d^3}{L} - \frac{\pi}{12} \cdot \left(\rho - \frac{\Delta \rho}{2} \right) \cdot \overline{w_{Mol}} \cdot \frac{d^3}{L}. \quad (2.1-54)$$

Berücksichtigt man noch die Beziehung für den Mittelwert des Betrages der Geschwindigkeit $\overline{w_{Mol}}$, so erhält man den Massenstrom in einem Rohr oder einer Pore bei Molekularströmung:

$$\dot{M} = \frac{\sqrt{\pi}}{3 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{d^3 \cdot \Delta p}{\sqrt{R \cdot T \cdot L}}. \quad (2.1-55)$$

Diffundiert ein Adsorptiv durch ein Inertgas in einer Pore oder entweicht aus der Pore eines trockenen Gutes Feuchtigkeit in Dampfform, kann bei großen Knudsen-

Zahlen (größer als $Kn > 1$) Molekulardiffusion vorliegen. Der Massenstrom des diffundierenden Stoffes ergibt sich dann beim Partialdruckgefälle dp_i/dl zu

$$\dot{M} = -\frac{\sqrt{\pi}}{3 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{d^3}{\sqrt{R \cdot T}} \cdot \frac{dp_i}{dl}. \quad (2.1-56)$$

Handelt es sich nicht um eine Pore, sondern um eine Blende, so beträgt die Massenstromdichte beim Druckunterschied $p_1 - p_2$:

$$\dot{m} = \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}. \quad (2.1-57)$$

Den hier vorgestellten Gleichungen ist gemeinsam, dass der Massenstrom oder die Massenstromdichte bei vorgegebenem Druckverlust der Größe $\sqrt{R \cdot T}$ umgekehrt proportional ist. Die Stoffeigenschaft dynamische Viskosität spielt keine Rolle mehr. Im Bereich der Knudsen-Zahlen zwischen 0,01 und 1 herrscht Gleitströmung, welche man sich aus der laminaren Strömung und der Molekularströmung überlagert denken kann.

2.1.8 Filmströmung an senkrechten Wänden

Film- und Rinnalströmungen treten in vielen verfahrenstechnischen Apparaten (Füllkörper- und Packungskolonnen, Kühlturnen, Rieselkühler) auf. Die Verhältnisse sind besonders einfach, wenn es sich um einen laminaren Rieselfilm handelt. Die Abb. 2.1-10 zeigt einen Ausschnitt eines derartigen Films.

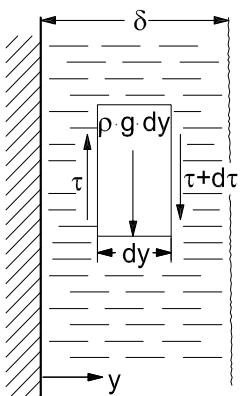


Abb. 2.1-10: Spannungen an einem Flüssigkeitselement in einem Rieselfilm bei laminarer Strömung.

Am Rieselfilmelement mit der Dicke dy greifen nur Zähigkeits- und Schwerkräfte F_η bzw. F_g an. Ein Kräftegleichgewicht liefert die Beziehung (Nusselt 1916):

$$\tau \cdot dA = \left(\tau + \frac{d\tau}{dy} \cdot dy \right) \cdot dA + dA \cdot \rho_L \cdot g \cdot dy. \quad (2.1-58)$$

Unter Berücksichtigung des Schubspannungsansatzes erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{d\left(\eta_L \cdot \frac{dw(y)}{dy}\right)}{dy} + \rho_L \cdot g = 0 \quad (2.1-59)$$

oder

$$\eta_L \cdot \frac{d^2 w(y)}{dy^2} + \rho_L \cdot g = 0. \quad (2.1-60)$$

Bei der Lösung dieser Gleichung sind zwei Randbedingungen zu beachten. Wegen der Haftbedingung an der Wand muss die Geschwindigkeit dort Null sein. Es gilt somit:

$$w_{y=0} = 0. \quad (2.1-61)$$

Schließt sich an den Rieselfilm eine nicht strömende Phase an, deren Dichte und dynamische Viskosität sehr klein sind verglichen mit der Rieselfilmphase, werden an der Filmoberfläche keine Kräfte übertragen. Dies bedeutet, dass die Schubspannung dort gleich Null ist und das Geschwindigkeitsprofil an der Filmoberfläche eine waagerechte Tangente besitzt:

$$\left(\frac{dw(y)}{dy} \right)_{y=\delta} = 0. \quad (2.1-62)$$

Nach Integration der Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen erhält man schließlich für das Geschwindigkeitsprofil eines laminaren Filmes

$$w(y) = \frac{g \cdot \rho_L}{\eta_L} \cdot \left(\delta \cdot y - \frac{y^2}{2} \right). \quad (2.1-63)$$

Bei Filmströmungen wird häufig der Volumenstrom der Flüssigkeit auf die berieselte Breite b bezogen. Die Umfangsbelastung \dot{V}_L/b des Rieselfilmes ergibt sich aus der Integration der Geschwindigkeit über die Dicke des Rieselfilmes

$$\frac{\dot{V}_L}{b} = \int_0^{\delta} w(y) \cdot dy = \frac{g \cdot \rho_L}{\eta_L} \cdot \int_0^{\delta} \left(\delta \cdot y - \frac{y^2}{2} \right) \cdot dy. \quad (2.1-64)$$

Damit erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Umfangsbelastung \dot{V}_L/b , der Filmdicke δ , der dynamischen Viskosität η_L der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung g :

$$\frac{\dot{V}_L}{b} = \frac{\rho_L \cdot g}{\eta_L} \cdot \frac{\delta^3}{3}. \quad (2.1-65)$$

Führt man eine Reynolds-Zahl ein, welche mit der mittleren Filmgeschwindigkeit w und der Filmdicke δ gebildet ist ($Re_L = w \cdot \rho_L \cdot \delta / \eta_L$), lässt sich die Filmdicke durch folgende Beziehung beschreiben:

$$\delta = \left(\frac{3 \cdot \eta_L^2}{\rho_L^2 \cdot g} \right)^{1/3} \cdot Re_L^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot \eta_L^2}{\rho_L^2 \cdot g} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{w \cdot \delta \cdot \rho_L}{\eta_L} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot \dot{V}_L}{b} \cdot \frac{\eta_L}{\rho_L \cdot g} \right)^{1/3}. \quad (2.1-66)$$

Die hier abgeleitete Beziehung ist strenggenommen nur für den glatten laminaren Film gültig. Mit zunehmender Reynolds-Zahl des Filmes bilden sich zunächst sinusförmige Wellen und dann schwärförmige Schubwellen aus. Handelt es sich um Wasser als Rieselflüssigkeit, so liegt bis zu einer Reynolds-Zahl von 3,5 ein glatter, laminarer Film vor. Sinusförmige Wellen treten in einem Reynolds-Zahl Bereich von 3,5 bis 8 und die schwärförmigen Schubwellen bis zu einer Reynolds-Zahl von 400 auf. Man spricht auch von einem pseudolaminaren Film. Wird eine Reynolds-Zahl von 400 überschritten, bildet der Film dicke Fallwülste mit Kapillarwellen aus. Diese Aussagen sind nur für den Wasserrieselfilm gültig. Die Filmstruktur lässt sich allgemein mit Hilfe folgender Beziehung für die jeweilige charakteristischen Reynolds-Zahl vorhersagen (Brauer 1956):

$$Re_L = C_i \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot \sigma^3}{\eta_L^4 \cdot g} \right)^{1/10} = C_i \cdot K_F^{1/10}. \quad (2.1-67)$$

Hier ist C_i eine Konstante, deren Werte aus Abb. 2.1-11 hervorgehen. Die Größe $K_F = \sigma^3 \cdot \rho_L / (\eta_L^4 \cdot g)$ ist die sog. Filmkennzahl, welche nur Stoffeigenschaften und die Erdbeschleunigung enthält. Im pseudolaminaren Bereich sind angenähert die Gesetze der laminaren Filmströmung gültig, doch fließen die Wellen schneller als die mittlere Filmgeschwindigkeit. Das Verhältnis aus der Oberflächengeschwindigkeit zur mittleren Filmgeschwindigkeit beträgt etwa 1,5 bis 2,15 (Brauer

1956). Die Filmdicke des turbulent strömenden Filmes wurde empirisch ermittelt und lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\delta = 0,37 \cdot \left(\frac{3 \cdot \eta_L^2}{\rho_L^2 \cdot g} \right)^{1/3} \cdot Re_L^{1/2} = 0,285 \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot g^2} \right)^{1/3} \cdot w. \quad (2.1-68)$$

Da hierin die Viskosität der Rieselflüssigkeit noch enthalten ist, liegt keine vollturbulente Strömung vor.

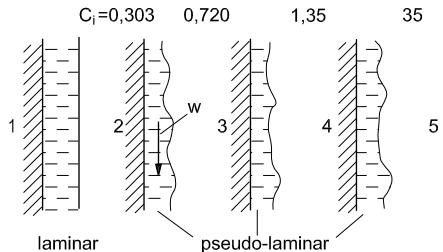


Abb. 2.1-11: Strömungsformen von

turbulent Rieselfilmen.

2.2 Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit im senkrechten Rohr

Im Rieselfilmverdampfer bewegt sich der gebildete Dampf im Gegenstrom zu der Filmflüssigkeit der Lösung. Auch in einer Füllkörperkolonne liegt ein Gas/Flüssigkeit-Gegenstrom vor, wobei sich auf den Packungselementen oder den Füllkörpern Rieselfilme und Rinnale von oben nach unten bewegen, die in entgegengesetzter Richtung von einem Dampf oder Gas überströmt werden. In diesem Kapitel soll nur der Gas/Flüssigkeit-Gegenstrom in senkrechten Rohren behandelt werden. In Abb. 2.2-1 sind einige Strömungsformen dargestellt, wie sie sich mit zunehmender Volumenstromdichte des Gases einstellen (Feind 1960). Bei einem zunächst glatten Film bilden sich zunehmend Wellen oder Fallwülste aus. Schließlich werden von den Wellenbergen Tropfen abgerissen. Im Inneren liegt eine Spritzströmung vor. Mit steigender Gas- und Flüssigkeitsbelastung nimmt der Flüssigkeitsinhalt immer weiter zu, so dass sich an einigen Stellen die Flüssigkeitswülste vereinigen können. Dann bildet sich eine Propfenströmung aus. Es ist zweckmäßig, neben der Flüssigkeits-Reynolds-Zahl eine Reynolds-Zahl des Gases einzuführen, welche mit dem um die zweifache Filmdicke verminderten Rohrdurchmesser gebildet ist:

$$Re_G = \frac{w_G \cdot (d - 2 \cdot \delta) \cdot \rho_G}{\eta_G}. \quad (2.2-1)$$

Der Flüssigkeitsinhalt steigt erst von einer bestimmten Reynolds-Zahl Re'_G des Gases an. Bei kleineren Werten von Re'_G stellt sich die Filmdicke δ' ein, wie sie sich ohne Gasgegenströmung ergeben würde. Je größer die Flüssigkeitsbelastung, um so kleiner ist die Reynolds-Zahl Re'_G des Gases, von der an der Flüssigkeitsinhalt ansteigt. Dies zeigt Abb. 2.2-2, in welchem die Filmdicke δ' bezogen auf den Wert δ ohne Gasströmung abhängig von der Reynolds-Zahl Re_G des Gases mit der Flüssigkeits-Reynolds-Zahl Re_L als Parameter dargestellt ist. Die in Abb. 2.2-2 gezeigten Kurven sind gültig für das System Luft/Wasser bei 20 °C. Wenn die Flüssigkeit durch das Gas gestaut wird, vergrößert sich der Flüssigkeitsinhalt und damit auch die bezogene Filmdicke δ'/δ in starkem Maße. Die Staugrenze lässt sich allgemein aus folgender Beziehung berechnen (Feind 1960):

$$k \cdot \frac{Re_G}{Re_L^m} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{3/4} + 1,4 \cdot 10^4 = 1300 \cdot \left(\frac{d}{2 \cdot \delta} \right)^{5/4}. \quad (2.2-2)$$

Die Konstante k sowie der Exponent m nehmen folgende Werte an:

$$Re_L < 400 ; \quad k = 58,2 ; \quad m = 1/3 ,$$

$$Re_L > 400 ; \quad k = 158 ; \quad m = 1/2 .$$

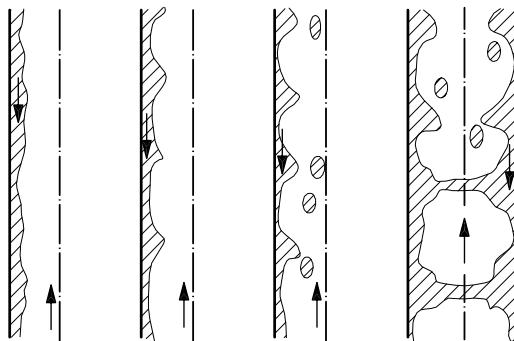


Abb. 2.2-1: Strömungsformen von Rieselfilmen in senkrechten Rohren bei zunehmender Volumenstromdichte des Gases.

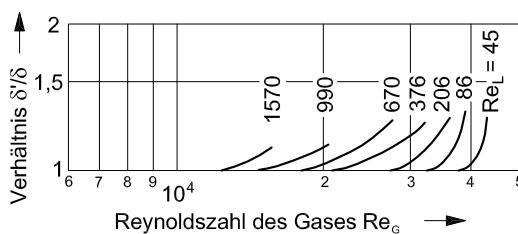


Abb. 2.2-2: Verhältnis der Filmdicken abhängig von der Reynolds-Zahl des Gases für verschiedene Film-Reynolds-Zahlen.

2.3 Ähnlichkeitstheorie und Kennzahlen, Bedeutung der Kennzahlen

Bei der Maßstabsvergrößerung von Apparaten wird die Großausführung häufig geometrisch ähnlich wie das Modell gebaut. Eine geometrische Ähnlichkeit liegt vor, wenn bei beiden Ausführungen bestimmte Längenverhältnisse stets denselben Wert haben, beim Rohr z. B. das Verhältnis L/d von Länge zu Durchmesser.

Der Strömungsvorgang wird durch Kräfte bestimmt, welche am Fluidelement angreifen. Wir haben bereits ein Kräfteverhältnis kennengelernt, nämlich die Reynolds-Zahl als Verhältnis von Trägheits- und Zähigkeitskräften. Gemäß den Navier-Stokeschen Bewegungsgleichungen treten zusätzlich noch Schwerkraft und Druckkräfte auf. Das Verhältnis aus der Trägheits- und der Schwerkraft wird Froude-Zahl Fr genannt:

$$Fr = \frac{w^2}{d \cdot g}. \quad (2.3-1)$$

Diese Kennzahl spielt i. Allg. nur bei Flüssigkeiten eine Rolle, weil Gase bei niedrigem Druck mit Rücksicht auf die geringe Dichte keine nennenswerte Schwerkraft besitzen. Steigen oder fallen feste oder fluide Partikel in niedrigviskosen (η_c klein) dispersen Zweiphasensystemen, welche durch eine Dichtedifferenz $\Delta\rho$ der beiden Phasen gekennzeichnet sind, ist die um das Verhältnis $\rho_c/\Delta\rho$ erweiterte Froude-Zahl Fr^* die entscheidende Kenngröße:

$$Fr^* = \frac{w^2 \cdot \rho_c}{d \cdot \Delta\rho \cdot g}. \quad (2.3-2)$$

Hierbei wird berücksichtigt, dass die Differenz aus Schwerkraft und Auftriebskraft die entscheidende Größe ist. Wenn in solchen Systemen der Partikeldurchmesser d und die Stoffeigenschaften bekannt sind, ist es zweckmäßig, durch eine Kombination der den Strömungsvorgang kennzeichnenden Kennzahlen Re und Fr^* eine neue Kennzahl zu bilden, welche die Geschwindigkeit nicht mehr enthält. So gelangt man zu der Archimedes-Zahl Ar :

$$Ar \equiv \frac{Re^2}{Fr^*} \equiv \frac{d^3 \cdot g \cdot \rho_c \cdot \Delta\rho}{\eta_c^2}. \quad (2.3-3)$$

Eine Elimination des Durchmessers ergibt

$$Re \cdot Fr^* \equiv \frac{w^3 \cdot \rho_c^2}{\eta_c \cdot \Delta\rho \cdot g}. \quad (2.3-4)$$

Flüssigkeiten mit freien, gekrümmten Grenzflächen sind durch Druckkräfte gekennzeichnet, welche durch die Grenzflächenspannung σ bewirkt werden. Betrügen die Hauptkrümmungsradien der Flüssigkeitsoberfläche R_1 und R_2 , gilt für den Oberflächenkrümmungsdruck p_σ

$$p_\sigma = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2.3-5)$$

Ein kugeliges fluides Partikel mit $R_1 = R_2 = R = d/2$ besitzt dann den Druck

$$p_\sigma = \frac{2 \cdot \sigma}{R} = \frac{4 \cdot \sigma}{d}. \quad (2.3-6)$$

Das Verhältnis aus der Trägheitskraft und der Oberflächenkraft aufgrund der Grenzflächenspannung σ wird Weber-Zahl genannt:

$$We = \frac{w^2 \cdot d \cdot \rho}{\sigma}. \quad (2.3-7)$$

Die Weber-Zahl spielt nur dann eine Rolle, wenn eine gekrümmte fluide Phasengrenzfläche vorliegt, sei es in einem Gas/Flüssigkeit- oder in einem Flüssigkeit/Flüssigkeit-System. So lässt sich die Stabilität flüider Partikel mit Hilfe einer Weber-Zahl beschreiben.

Bei der turbulenten Strömung ist der Druckverlust dem Geschwindigkeitsdruck $\rho \cdot w^2/2$ proportional. Bezieht man die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ auf das Produkt aus der Fluiddichte ρ und dem Geschwindigkeitsquadrat, erhält man die Euler-Zahl Eu :

$$Eu = \frac{p_1 - p_2}{w^2 \cdot \rho}. \quad (2.3-8)$$

Bei der Rohrströmung gibt es gemäß der Druckverlustgleichung folgenden Zusammenhang zwischen Euler- und Widerstands-Zahl λ

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{w^2 \cdot \rho}{2} \cdot \frac{L}{d} \quad \text{oder} \quad Eu = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{L}{d}. \quad (2.3-9)$$

Durch die Kombination von Kennzahlen lassen sich neue Kennzahlen gewinnen, z. B. die Filmkennzahl

$$K_F = \frac{Re^4 \cdot Fr}{We^3} = \frac{\sigma^3 \cdot \rho}{\eta^4 \cdot g}, \quad (2.3-10)$$

die wir bereits kennengelernt haben. In fluiden dispersen Zweiphasensystemen im Erdschwefeld spielt die Fluidkennzahl

$$Fl = \frac{Re^4 \cdot Fr^*}{We^3} = \frac{\sigma^3 \cdot \rho_c^2}{\eta_c^4 \cdot \Delta\rho \cdot g} \quad (2.3-11)$$

eine wichtige Rolle, wie wir im Folgenden sehen werden. Der Index c kennzeichnet die kontinuierliche Phase.

2.4 Kennzeichnung von Partikelsystemen

In vielen verfahrenstechnischen Apparaten befinden sich disperse Zweiphasensysteme, also Systeme, in denen eine disperse Phase von einer kontinuierlichen Phase umgeben ist. Tabelle 2.4-1 enthält einige Beispiele.

Tabelle 2.4-1: Beispiele von Zweiphasensystemen.

Disperse Phase	Kontinuierliche Phase	Beispiele
feste, unbewegte Partikel	Gas	Adsorber- oder Trocknerfestbett
feste, unbewegte Partikel	Flüssigkeit	Adsorber- oder Ionenaustauscherfestbett
feste, bewegte Partikel	Gas	Gasfließbett als Reaktions- oder Austauschapparat
feste, bewegte Partikel	Flüssigkeit	Flüssigkeitsfließbett und Suspandierrührwerk als Reaktions- oder Austauschapparat (z. B. Kristallisator)
Gasblasen	Flüssigkeit	Blasensäule, Verdampfer, Blasenbett auf Kolonnenboden, Dispergierrührwerk
Tropfen	Gas	Sprühkolonne, Tropfenbett auf Kolonnenböden
Tropfen	Flüssigkeit	Tropfensäule, Flüssig/flüssig-Extraktoren und Reaktoren; Emulgierrührwerk

Alle diese Systeme lassen sich durch folgende Eigenschaften kennzeichnen:

- Volumenanteil ε_c an kontinuierlicher Phase: $\varepsilon_c = V_c/V_{ges}$
oder
Volumenanteil ε_d an disperter Phase: $\varepsilon_d = V_d/V_{ges}$,
Hierbei gilt: $\varepsilon_c + \varepsilon_d = 1$, da $V_c + V_d = V_{ges}$ ist.

- mittlerer Partikeldurchmesser und
- Partikelgrößenverteilung.

Der Durchmesser eines kugeligen Teilchens wird mit d bezeichnet. Handelt es sich um nicht kugelförmige Partikel, definiert man zweckmäßig den Durchmesser d_p einer volumengleichen Kugel:

$$d_p = \frac{6 \cdot V_p}{O_p} = \frac{6 \cdot \text{Partikelvolumen}}{\text{Partikeloberfläche}}. \quad (2.4-1)$$

Will man die Durchströmung fester Partikelsysteme (Festbetten als Schüttung oder regelmäßig angeordnete Partikel mit einem bestimmten Abstand) beschreiben, ist die Einführung eines hydraulischen Durchmessers zweckdienlich. Dieser Durchmesser kann aus der Bedingung hergeleitet werden, dass ein ideales Ersatzsystem paralleler zylindrischer Kanäle mit dem Kanaldurchmesser d_h den gleichen Volumenanteil ε_d an disperter Phase und die gleiche volumenbezogene Phasengrenzfläche a besitzt, s. Abb. 2.4-1. Dabei ist die Größe a wie folgt definiert:

$$a = \frac{\text{Phasengrenzfläche zwischen kontinuierlicher u. disperter Phase}}{\text{Gesamtvolumen des Systems}}. \quad (2.4-2)$$

Mit Hilfe der daraus folgenden Definition des hydraulischen Durchmessers

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon_c}{a} = \frac{4 \cdot \text{Volumenanteil d. kontinuierlichen Phase}}{\text{volumenbezogenen Phasengrenzfläche}} \quad (2.4-3)$$

erhält man unter Berücksichtigung der Apparatezylinderfläche $D \cdot \pi \cdot Z$ schließlich

$$d_h = \frac{\varepsilon_c \cdot d_p}{1,5 \cdot \varepsilon_d + d_p/D}. \quad (2.4-4)$$

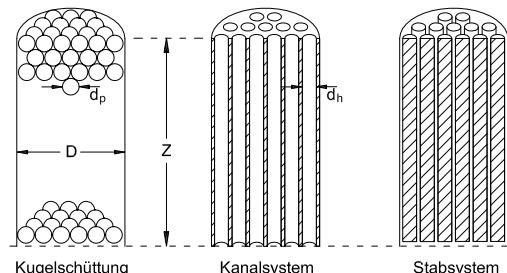


Abb. 2.4-1: Füllkörperschüttung (links) und Ersatzsysteme zur Einführung eines hydraulischen Durchmessers (mitte, rechts).

Ist der Partikeldurchmesser d_p klein, verglichen mit dem Zylinderdurchmesser D , vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$d_h = \frac{2 \cdot \varepsilon_c \cdot d_p}{3 \cdot \varepsilon_d}. \quad (2.4-5)$$

Geht andererseits $\varepsilon_c \rightarrow 1$, also $\varepsilon_d \rightarrow 0$, so erhält man

$$d_h = D. \quad (2.4-6)$$

Eine Kombination dieser Gleichungen ergibt für ein System mit gleich großen Kugeln mit dem Durchmesser d

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{d}. \quad (2.4-7)$$

Liegt eine Partikelgrößenverteilung vor, erhält man mit der Anzahl n der Partikel den Sauterdurchmesser

$$d_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (2.4-8)$$

und schließlich die volumenbezogene Phasengrenzfläche

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{d_{32}}. \quad (2.4-9)$$

Partikelgrößenverteilungen lassen sich durch eine Reihe von Ansätzen beschreiben. Hiervon haben zwei Ansätze im Zusammenhang mit verfahrenstechnischen Partikelsystemen eine große Bedeutung erlangt, nämlich die logarithmische Normalverteilung und die RRSB-Verteilung, benannt nach Rosin, Rammler, Sperling und Bennet. Während erstere theoretisch fundiert ist, lässt sich letztere mathematisch leicht handhaben. Die empirische RRSB-Verteilungsfunktion lautet:

$$R = \exp \left[- \left(\frac{d}{d'} \right)^n \right]. \quad (2.4-10)$$

Die Größe R gibt den Massen- (oder Volumen)anteil an, der bei einer Trennung des Partikelsystems bei der Partikelgröße d (z. B. durch ein Sieb mit dieser Maschenweite) als Rückstand verbleibt. Bei der kennzeichnenden Partikelgröße d' beträgt der Anteil des Rückstandes $R = 1/e = 0,368$. Der Exponent n heißt Gleichmäßigkeitskonstante und gibt die Breite der Partikelgrößenverteilung an. Ein kleines n bedeutet eine breite Verteilung. Durch Differenzieren des Rückstandes nach der Partikelgröße erhält man aus der Summenverteilung die Dichteverteilung, wie sich umgekehrt durch die Integration einer vorliegenden Dichteverteilung eine Summenkurve ergibt. In Abb. 2.4-2 ist die Dichteverteilung $y(x)$ abhän-

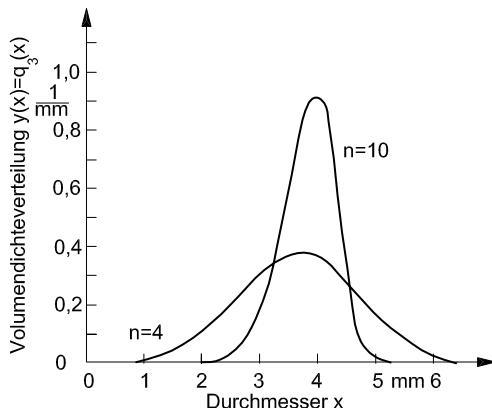


Abb. 2.4-2: DichteVerteilung abhängig vom Partikeldurchmesser für zwei RRSB-Verteilungen.

gig vom Partikeldurchmesser x für eine enge ($n = 10$) und eine breitere ($n = 4$) Verteilung dargestellt. Ein monodisperses Partikelsystem ist durch $n = \infty$ gekennzeichnet.

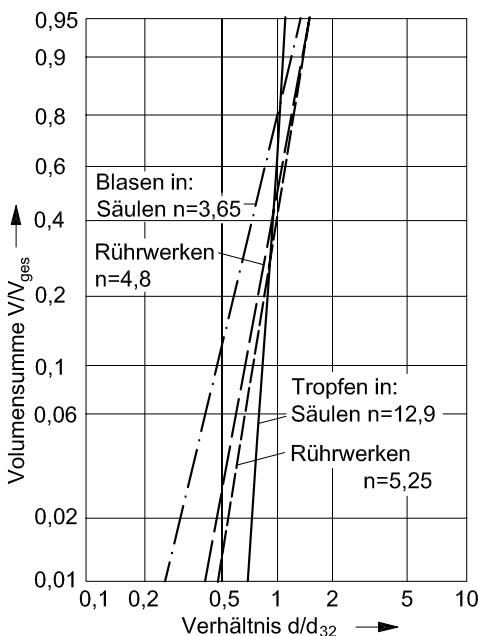


Abb. 2.4-3: SummenVerteilungen für Blasen und Tropfen in Säulen und Rührwerken.

Integriert oder summiert man die Größe $y(x)$ über der Partikelgröße x , ergibt sich eine Summenhäufigkeit. So sind in Abb. 2.4-3 Summenverteilungen von fluiden Partikeln in Säulen und Rührwerken abhängig vom Partikeldurchmesser d , bezogen auf den Sauterdurchmesser d_{32} gezeigt. Zum Sauterdurchmesser folgen später

einige Angaben. Die Verteilungen fluider Partikel sind häufig relativ eng (Mersmann 1978).

2.5 Durchströmte Festbetten

Abb. 2.5-1 zeigt links eine Schüttung auf einem Rost oder Sieb. Wird diese Schüttung von oben nach unten durchströmt, liegt stets ein Festbett vor. Ändert man dagegen die Strömungsrichtung, bildet sich von der sog. Lockerungsgeschwindigkeit an ein Fließbett oder eine Wirbelschicht aus, welche im nächsten Abschnitt erörtert wird. Das Festbett hat das Lückenvolumen ε_c , so dass ε_d den Volumenanteil der dispersen Phase, also der Partikelphase, darstellt. Die effektive Geschwindigkeit w_{eff} des Fluids im Festbett beträgt

$$w_{eff} = \frac{w}{\varepsilon_c} = \frac{\dot{V}_c}{\varepsilon_c} = w_{rel}. \quad (2.5-1)$$

Hierin ist die Größe \dot{V}_c die Volumenstromdichte der kontinuierlichen Phase, welche oberhalb oder unterhalb der Schüttung im leeren Apparat gleich der sog. "Leerrohrgeschwindigkeit" w ist. Der Druckverlust Δp des Fluids beim Durchströmen des Festbetts beträgt

$$\Delta p = \mu_p \cdot \lambda \cdot \frac{L}{d_h} \cdot \frac{w^2 \cdot \rho}{\varepsilon_c^2 \cdot 2} = \mu_p \cdot \lambda \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{L \cdot \varepsilon_d \cdot w^2 \cdot \rho}{d_p \cdot \varepsilon_c^3}. \quad (2.5-2)$$

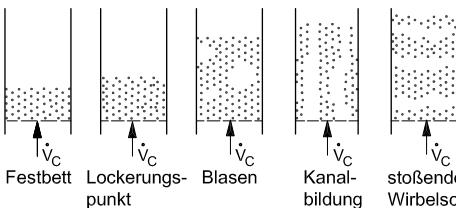


Abb. 2.5-1: Festbett (ganz links) sowie verschiedene Strukturen von Fließbetten oder Wirbelschichten.

Hierin tritt der hydraulische Durchmesser d_h sowie ein "Wegfaktor" μ_p auf.

Häufig schreibt man die letzte Gleichung in folgender Form:

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_c^3} \cdot \frac{L}{d_p} \cdot \frac{w^2 \cdot \rho}{2} \quad \text{mit} \quad \xi = f\left(Re = \frac{w \cdot d_p \cdot \rho_c}{\varepsilon_d \cdot \eta_c}\right). \quad (2.5-3)$$

In der mit den Größen d_h und w_{eff} gebildeten Reynolds-Zahl ist der Faktor $2/3$ fortgelassen. In Abb. 2.5-2 ist die Widerstandszahl abhängig von der Reynolds-Zahl für einige Schüttgüter dargestellt.

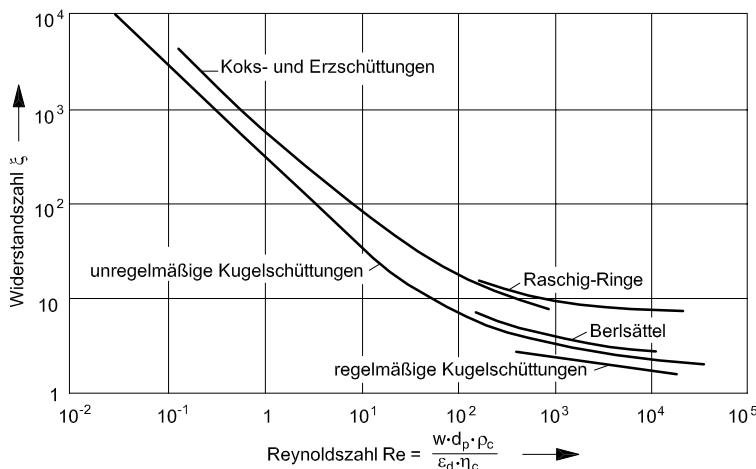


Abb. 2.5-2: Widerstandszahl abhängig von der Reynolds-Zahl für verschiedene Schüttungen.

2.6 Disperse Systeme im Erdschwerefeld

Es ist zweckmäßig, die Strömung der dispersen Phase im Erdschwerefeld allgemein darzustellen. Zu solchen Systemen zählen z. B. Gas- und Flüssigkeitsfließbetten, Blasen- oder Tropfensäulen sowie Sprühkolonnen. Abb. 2.5-1 zeigt rechts Fließbetten, also im Fließzustand befindliche, von einem Fluid mit der Volumenstromdichte $\dot{v}_c > \dot{v}_{cf}$ durchströmte Systeme mit festen Partikeln. Hierin ist \dot{v}_{cf} die Volumenstromdichte am Lockerungspunkt oder auch die minimale Leerrohrgeschwindigkeit, um den Fluidisierzustand zu erreichen. Der Volumenanteil ε_c der kontinuierlichen Phase steigt für $\dot{v}_c > \dot{v}_{cf}$ mit der Volumenstromdichte an. Dagegen ist der Volumenanteil ε_c der Relativgeschwindigkeit w_{rel} zwischen dem Fluid und den Teilchen umgekehrt proportional:

$$\varepsilon_c = \frac{\dot{v}_c}{w_{rel}} = \frac{w_{ss}}{w_{rel}}, \quad \text{also} \quad w_{rel} = \frac{w_{ss}}{\varepsilon_c} \quad (2.6-1)$$

Hierin ist w_{ss} die Sink- oder Steiggeschwindigkeit eines Partikelschwärms, s. später. Ähnlich sind die Verhältnisse, wenn nicht die kontinuierliche Phase das System durchströmt, sondern die disperse Phase sich durch eine ruhende kontinuierliche Phase bewegt. Dieser Fall liegt in einer Blasen- oder Tropfensäule sowie einer Sprühkolonne vor. Fluide Partikel werden im allg. an den Öffnungen einer Lochplatte gebildet. Die einzelne Öffnung möge den Durchmesser d_0 besitzen und vom Fluidstrom \dot{V}_d mit der Geschwindigkeit w_0 durchströmt werden. Bis zu Weber-

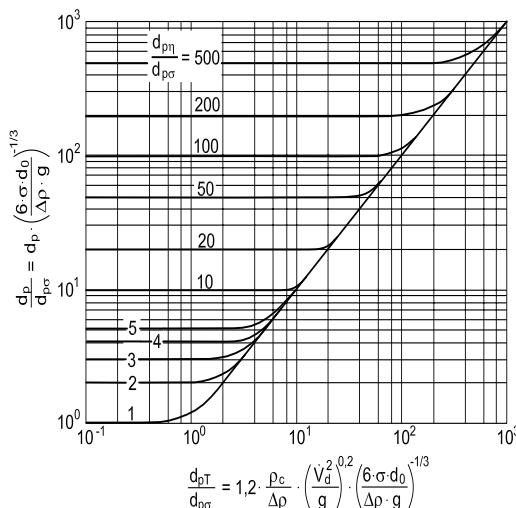


Abb. 2.6-1: Normiertes Diagramm zur Bestimmung des Blasendurchmessers d_p an Löchern mit dem Durchmesser d_0 im Erd- und Zentrifugalfeld ($z \cdot g$) für Newtonsche ($k = \eta_c ; m = 1$) und Nicht-Newtonssche Flüssigkeiten mit

$$d_{p\eta} = C \cdot [k \cdot \dot{V}_d^m / (\Delta\rho \cdot g \cdot z)]^{1/(3m+1)}.$$

Zahlen von $We_0 = w_0^2 \cdot d_0 \cdot \rho_d / \sigma \approx 7$ bilden sich etwa gleich große Partikel, während bei großen Weber-Zahlen der Strahl der eintretenden dispersen Phase in ein Spektrum verschieden großer Partikel zerfällt. Die mittlere Partikelgröße d_p lässt sich mit Hilfe von Abb. 2.6-1 ermitteln, und zwar im Erdschwerefeld mit der Erdbeschleunigung g oder im Zentrifugalfeld mit $z \equiv r \cdot \omega^2 / g > 1$ für Blasen in Newtonschen Flüssigkeiten mit der dynamischen Viskosität $\eta_c = k$ und $m = 1$ oder in Nicht-Newtonsschen strukturviskosen Flüssigkeiten gemäß $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^m$. Die Größe C ist $C = 2,32$ für $m = 1$ und $C = 4,48$ für $m = 0,1$ (Voit et al. 1987). Für $0,1 < m < 1$ ist $4,48 > C > 2,32$. Mit zunehmender Entfernung vom Entstehungsort am Verteiler können sich die Partikel vereinigen und zerteilen. Dies führt insbesondere in Blasensäulen bei größeren Gasbelastungen zu einer von der Dispergiereinrichtung unabhängigen Blasengrößenverteilung, die von den Kräften an den in der Säule steigenden Blasen abhängt.

In Abb. 2.6-2 ist rechts eine Blasen- oder Tropfensäule dargestellt, in welcher die disperse gasförmige oder flüssige Phase durch eine Zerteileinrichtung (Lochplatte oder Düsen) in fluide Partikel zerteilt wird. Die Blasen oder Tropfen steigen auf, wenn $\rho_d < \rho_c$ oder $\rho_c / \rho_d > 1$ ist. In Abb. 2.6-2 ist links ein System dargestellt, bei welchem oben Tropfen erzeugt werden, die dann durch die kontinuierliche Phase nach unten fallen. Nunmehr ist $\rho_d > \rho_c$ oder $\rho_c / \rho_d < 1$. Hierbei kann es sich um eine Sprühkolonne handeln, in welcher Tropfen durch ein Gas oder eine andere

Flüssigkeit fallen. In allen Fällen möge zunächst kontinuierliche Phase in das Bett weder ein- noch austreten.

Der Volumenanteil ε_d der dispersen Phase steigt mit der Volumenstromdichte \dot{V}_d dieser Phase an und ist der Relativgeschwindigkeit w_{rel} oder der Größe w_{ss} umgekehrt proportional:

$$\varepsilon_d = \frac{\dot{V}_d}{w_{rel}} = \frac{\dot{V}_d}{w_{ss}} \cdot \varepsilon_c, \quad \text{also} \quad w_{rel} = \frac{w_{ss}}{\varepsilon_c}. \quad (2.6-2)$$

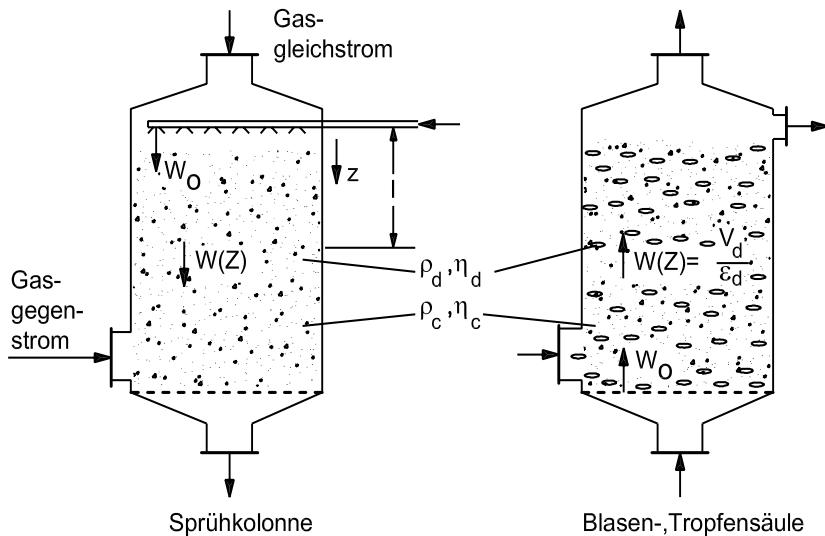


Abb. 2.6-2: Fluide disperse Zweiphasensysteme. Links ist eine Sprühkolonne (Tropfen in Gas) und rechts eine Blasen- oder Tropfensäule (Blasen oder Tropfen in einer Flüssigkeit) skizziert.

Die Größe w_{rel} von Partikeln im Schwarm hängt von der Endsteig- oder Endfallgeschwindigkeit w_s einzelner Partikel und den Volumenanteilen ε_d oder ε_c ab. Die letzten beiden Gleichungen lassen sich wie folgt umschreiben:

$$\varepsilon_d = \frac{\dot{V}_d}{w_s} \cdot \frac{w_s}{w_{rel}} \quad (2.6-3)$$

und

$$\varepsilon_c = \frac{\dot{V}_c}{w_s} \cdot \frac{w_s}{w_{rel}}. \quad (2.6-4)$$

Bei gleicher Relativgeschwindigkeit erhält man die Umrechnung

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_c} = \frac{\dot{v}_d}{\dot{v}_c}. \quad (2.6-5)$$

Würde sich in solchen Säulen auch die kontinuierliche Phase ($\dot{v}_c \neq 0$) im Gegenstrom zu den Partikeln bewegen, beträgt die Relativgeschwindigkeit

$$w_{rel} = \frac{\dot{v}_d}{\varepsilon_d} + \frac{\dot{v}_c}{\varepsilon_c}. \quad (2.6-6)$$

Zur Berechnung der Größen ε_d und ε_c müssen einmal die Sink- oder Steiggeschwindigkeit w_s von Einzelteilchen und dann das Verhältnis $w_s/w_{ss} = f(\varepsilon_d)$ bekannt sein. Wir wollen uns zunächst mit der Größe w_s beschäftigen.

2.6.1 Die Endsteig- oder Endfallgeschwindigkeit w_s einzelner Teilchen

Das Kräftegleichgewicht aus der Widerstandskraft und der Differenz aus der Schwer- und Auftriebskraft liefert mit dem Widerstandsbeiwert c_W für kugelige Teilchen mit dem Durchmesser d

$$c_W \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{w_s^2 \cdot \rho_c}{2} = \frac{d^3 \cdot \pi}{6} \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (2.6-7)$$

oder umgeformt

$$c_W = \frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot w_s^2 \cdot \rho_c} = \frac{4}{3 \cdot Fr^*}. \quad (2.6-8)$$

Der Widerstandsbeiwert c_W hängt von der mit dem Partikeldurchmesser d gebildeten Reynolds-Zahl ab:

$$c_W = f(Re_p) \quad \text{mit} \quad Re_p = \frac{w_s \cdot d \cdot \rho_c}{\eta_c}. \quad (2.6-9)$$

Es ist nun zweckmäßig, die dimensionslose Geschwindigkeit

$$w_s \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\eta_c \cdot \Delta\rho \cdot g} \right)^{1/3} \quad (2.6-10)$$

abhängig vom dimensionslosen Durchmesser oder der dritten Wurzel aus der Archimedes-Zahl

$$Ar^{1/3} = d \cdot \left(\frac{\rho_c \cdot \Delta p \cdot g}{\eta_c^2} \right)^{1/3} \quad (2.6-11)$$

darzustellen, wie es in Abb. 2.6-3 gezeigt ist. Die Linie 1 gibt das Stokessche Gesetz an:

$$c_W = \frac{24}{Re_p} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{\rho_c^2}{\eta_c^2} \cdot \Delta p \cdot g}} \quad (2.6-12)$$

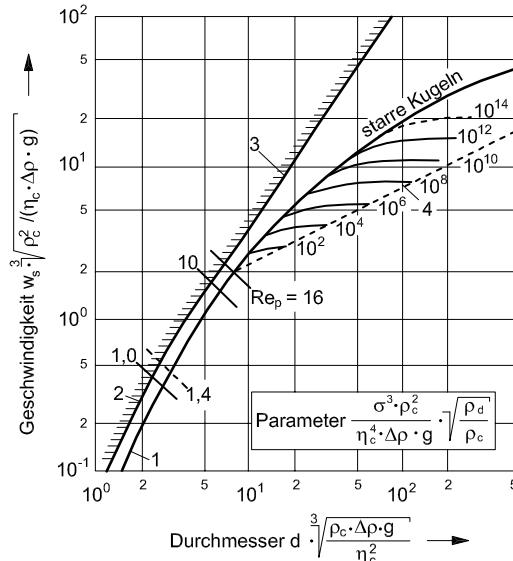


Abb. 2.6-3: Dimensionslose Endfall- oder Endsteiggeschwindigkeit fester und fluider Partikel abhängig vom dimensionslosen Partikeldurchmesser. Die Kurven mit dem angegebenen Parameter sind gültig für den Fall $\rho_c/\rho_d \ll 1$ und $\eta_c/\eta_d \ll 1$ (Tropfen im Gas).

Es ist für feste kugelige Partikel bis zu einer Reynolds-Zahl $Re_p < 1$ erfüllt. Die Kurve "starre Kugeln" beschreibt den Verlauf für größere Reynolds-Zahlen.

Fluide Partikel bilden im Inneren eine Zirkulation aus, welche mit zunehmendem Verhältnis η_c/η_d immer ausgeprägter wird. Dies führt zu einer Abnahme des Widerstandsbeiwertes. Das Gesetz nach Hadamard und Rybczynski (Hadamard 1911, Rybczynski 1911) (Gerade 2 in Abb. 2.6-3 für $\eta_c/\eta_d \gg 1$)

$$c_W = \frac{24}{Re_p} \cdot \frac{2/3 + \eta_d/\eta_c}{1 + \eta_d/\eta_c} \quad (2.6-13)$$

ist bis zu einer Reynolds-Zahl von 1,4 gültig. Oberhalb dieser Reynolds-Zahl liefert eine Rechnung für den Fall $\eta_d/\eta_c \rightarrow 0$ und kugelige fluide Partikel (Haas et al. 1972) (Gerade 3 in Abb. 2.6-3)

$$c_W = \frac{14,9}{Re_p^{0,78}}. \quad (2.6-14)$$

Dieses Gesetz ist für Gasblasen in Flüssigkeiten relativ gut erfüllt und liefert maximal mögliche Geschwindigkeiten für kugelige Blasen.

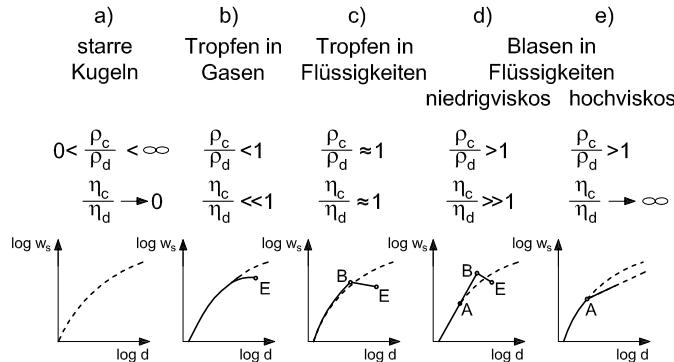


Abb. 2.6-4: Verschiedene Verläufe der Endsteig- oder Endfallgeschwindigkeit fester oder fluider Partikel abhängig vom Partikeldurchmesser.

Mit steigendem Durchmesser werden insbesondere Blasen und auch Tropfen zunehmend deformiert und zeigen Formschwingungen, welche mit steigenden Werten für die Größen η_c/η_d und $(d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g)/\sigma$ immer ausgeprägter werden. Die Abb. 2.6-4 zeigt eine qualitative Übersicht möglicher Kurven der Endsteig- oder Endfallgeschwindigkeit w_s , abhängig vom Partikeldurchmesser d . Vom Durchmesser d_E an werden fluide Partikel mit großer Wahrscheinlichkeit instabil, d. h. sie zerteilen sich. Nur mit bestimmten Einrichtungen (Schwenklöffel) erzeugte Blasen besitzen manchmal eine gewisse Lebensdauer, wenn $d > d_E$ ist (Mersmann 1978).

Alle Fragen zur Aufstiegsgeschwindigkeit w_s einzelner fluider Partikel sowie ihrer Deformation und Stabilität lassen sich in einem Diagramm beantworten, in welchem die Partikel-Reynoldszahl

$$Re_p = \frac{w_s \cdot d_p \cdot \rho_c}{\eta_c} \quad (2.6-15)$$

abhängig von der Kennzahl

$$\frac{We}{Fr^*} = \frac{d_p^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{\sigma} \quad (2.6-16)$$

mit der Fluidkennzahl

$$Fl = \frac{\sigma^3 \cdot \rho_c^2}{\eta_c^4 \cdot \Delta\rho \cdot g} \quad (2.6-17)$$

als Parameter dargestellt ist, siehe Abb. 2.6-5. Die Fluidkennzahl

$$Fl = \frac{Re_p^4}{We^3 \cdot Fr^*} \quad (2.6-18)$$

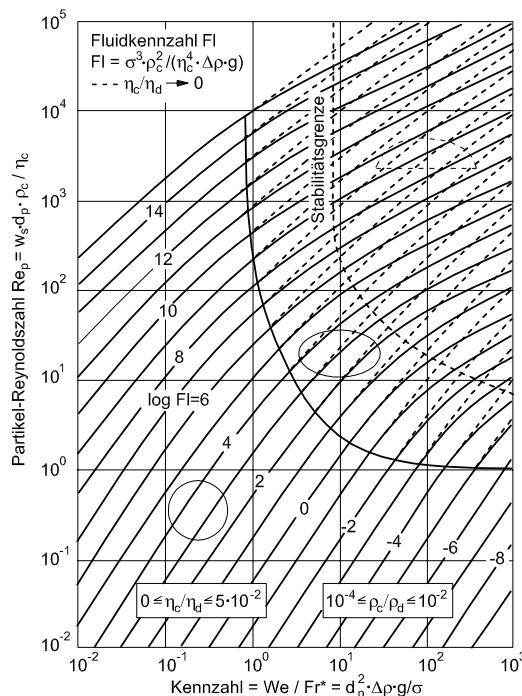


Abb. 2.6-5: Partikel-Reynolds-Zahl Re abhängig von der Kennzahl We/Fl^* (Mersmann 1986).

spielt in solchen Systemen immer dann eine Rolle, wenn fluide, also deformierbare Partikel aufgrund ihrer Schwere- oder Auftriebskraft im Erdschwerefeld fallen oder steigen und die Partikel-Reynoldszahl nicht sehr groß ist, also Zähigkeitskräfte zu berücksichtigen sind. In Abb. 2.6-5 sind die Deformationsgrenze (kugelige Teilchen beginnen sich zu deformieren) und Stabilitätsgrenze (fluide Partikel

zerteilen sich) eingetragen. Die durchgezogenen Linien sind für den Fall $\eta_d/\eta_c \rightarrow \infty$ (starre Kugeln oder hochviskose Tropfen) gültig, während gestrichelte Linien das Verhalten von Blasen (also $\eta_d/\eta_c \rightarrow 0$) beschreiben. Solange $Re_p < 1$ ist, sind die bereits dargestellten Gesetze nach Stokes mit

$$c_w = \frac{24}{Re_p} \quad \text{oder} \quad w_s = \frac{d_p^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18 \cdot \eta_c} \quad (\text{starre Kugeln}) \quad (2.6-19)$$

und nach Hadamard und Rybczynski, also

$$c_w = \frac{24 \cdot (2/3 + \eta_d/\eta_c)}{Re_p \cdot (1 + \eta_d/\eta_c)} \quad \text{oder} \quad w_s = \frac{d_p^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{12 \cdot \eta_c} \quad \text{für } \eta_d/\eta_c \rightarrow 0 \quad (2.6-20)$$

gültig.

Wenn $Re_p > 500$ ist, berechnet sich die Stabilitätsgrenze angenähert aus:

$$\frac{d_{stab}^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{\sigma} = C \quad (2.6-21)$$

mit $C \approx 9$ für Tropfen in Gas und $C \approx 12$ für Blasen in Flüssigkeit.

Stark unregelmäßig geformte und Formschwingungen ausführende Blasen mit dem Stabilitätsdurchmesser d_{stab} besitzen den Widerstandsbeiwert $c_{W,stab} \approx 2,6$, und ihre Aufstiegsgeschwindigkeit beträgt ungefähr

$$w_{s,stab} \approx 1,55 \cdot \left(\frac{\sigma \cdot \Delta\rho \cdot g}{\rho_c^2} \right)^{1/4}. \quad (2.6-22)$$

Diese Gleichung ist auch angenähert für große, gerade noch stabile Tropfen gültig.

2.6.2 Volumenanteile (Fließbetten, Sprüh-, Blasen- und Tropfensäulen)

Zur Vorausberechnung des Volumenanteils ε_d der dispersen Phase muss das Geschwindigkeitsverhältnis w_s/w_{ss} von Partikelschwärmen bekannt sein. Es ist schwierig, dieses Verhältnis allgemein für feste und fluide Partikel zu beschreiben. Handelt es sich um feste Partikel in einem Absetzbecken und ist das Dichteverhältnis ρ_c/ρ_d klein, hängt die Größe w_s/w_{ss} vom Volumenanteil ε_d und der Archimedes-Zahl Ar ab:

$$\frac{w_s}{w_{ss}} = f(\varepsilon_d Ar) \quad \text{mit} \quad Ar \equiv \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho \cdot \rho_c}{\eta_c^2}. \quad (2.6-23)$$

In Abb. 2.6-6 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Ist die Archimedes-Zahl kleiner als Eins, ergibt sich mit $\varepsilon_c = 1 - \varepsilon_d$

$$\frac{w_s}{w_{ss}} = \varepsilon_c^{-4,6}. \quad (2.6-24)$$

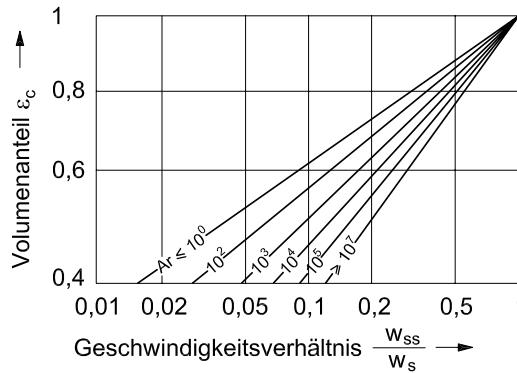


Abb. 2.6-6: Volumenanteil der kontinuierlichen Phase abhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis w_{ss}/w_s mit der Archimedes-Zahl als Parameter.

Der Volumenanteil ε_c eines Fließbettes lässt sich nach den hier vorgestellten Gleichungen allerdings nur vorausberechnen, solange es eine homogene Struktur besitzt (particulate fluidization). Hiermit ist zu rechnen, wenn

$$\frac{v_{cf}^2}{d_p \cdot g} < 0,13 \quad (2.6-25)$$

ist (Wilhelm u. Kwauk 1948). Trifft diese Bedingung nicht zu, steigen nahezu feststofffreie Fluidballen im Fließbett auf; es liegt eine heterogene Struktur (aggregative fluidization) vor, siehe Abb. 2.5-1 Mitte. Der Volumenanteil der dispernen Phase lässt sich mit Hilfe eines Diagramms ermitteln, in welchen eine dimensionslose Volumenstromdichte der kontinuierlichen Phase

$$\dot{v}_c \cdot \left(\frac{\rho_c^2}{\eta_c \cdot \Delta\rho \cdot g} \right)^{1/3} \quad (2.6-26)$$

abhängig von einem dimensionslosen Partikeldurchmesser

$$d_p \cdot \left(\frac{\rho_c \cdot \Delta p \cdot g}{\eta_c^2} \right)^{1/3} \quad (2.6-27)$$

dargestellt ist, s. Abb. 2.6-7. Auf der Linie ε_c des Festbettes lässt sich die für einen bestimmten Partikeldurchmesser erforderliche Mindestvolumenstromdichte \dot{v}_{cf} am Lockerungspunkt für homogene und heterogene Fließbetten angeben. Die Zustandskurven für das expandierende homogene Fließbett sind nach Gleichungen von Andersson (Andersson 1961) als durchgezogene Linien im Diagramm dargestellt. Bei heterogenen Wirbelschichten sind nur die beiden Grenzkurven des Betriebsbereichs zuverlässig bestimmt. Die Lockerungslinie ($\varepsilon_c = 0,4$) - der Übergang vom Festbett zum Fließbett - ist identisch mit der Kurve für homogene Fluidisierung. Die Austragslinie ($\varepsilon_c = 1$) ergibt sich nach einer Überlegung von Reh (Reh 1961) dadurch, dass der Strömungswiderstand "entmischter" Partikel gleich dem Staudruck wird. Die dazwischen liegenden Kurven konstanter Bettausdehnung werden insbesondere von der Betthöhe und dem Dichteverhältnis der beiden Phasen ρ_d/ρ_c beeinflusst. Eine größere Ruhehöhe und eine zunehmende Dichte ρ_c führen, grob vereinfacht, zu einem flacheren Verlauf der Linien $0,4 < \varepsilon_c < 1$ in der für homogene Betten konzipierten Darstellung nach Abb. 2.6-7. Als Beispiel sind Zustandslinien für eine bestimmte Ruhehöhe und ein konstantes Dichterverhältnis ρ_d/ρ_c wiedergegeben (gestrichelte Linien, $\rho_d = 2500 \text{ kg/m}^3$, $\rho_c = 0,3 \text{ kg/m}^3$).

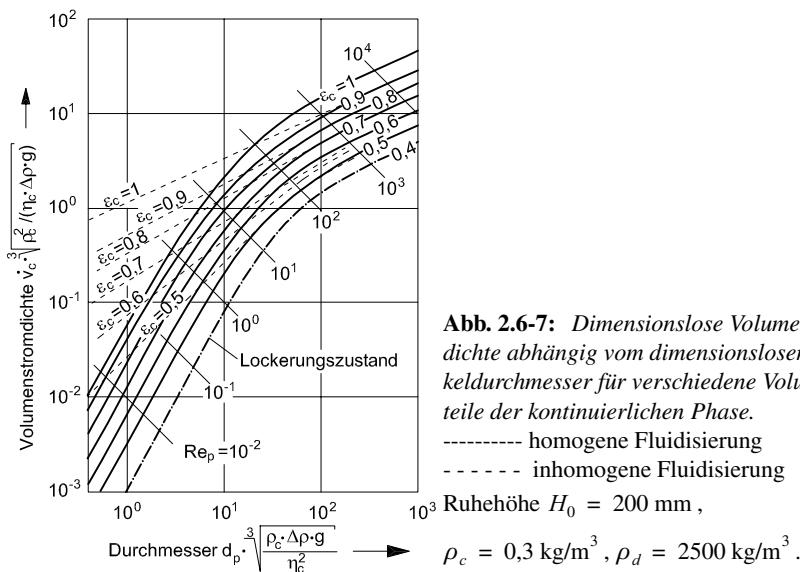


Abb. 2.6-7: Dimensionslose Volumenstromdichte abhängig vom dimensionslosen Partikeldurchmesser für verschiedene Volumenanteile der kontinuierlichen Phase.

----- homogene Fluidisierung

- - - inhomogene Fluidisierung

Ruhehöhe $H_0 = 200 \text{ mm}$,

$\rho_c = 0,3 \text{ kg/m}^3, \rho_d = 2500 \text{ kg/m}^3$.

Bei den fluiden dispersen Zweiphasensystemen unterscheidet man zweckmäßig zwischen Sprühkolonnen (Tropfen fallen in Gas) und Blasen- oder Tropfensäulen (Blasen bzw. Tropfen steigen in einer Flüssigkeit). Die disperse Phase wird häufig an Lochplatten gebildet.

Dabei wird angestrebt, dass alle Löcher der Verteilereinrichtung durchströmt werden. Handelt es sich um kleine Löcher mit dem Lochdurchmesser d_0 entsprechend der Gleichung

$$d_0 \cdot \left(\frac{\Delta \rho \cdot g}{\sigma} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_d} \right)^{1/8} < 2,32 , \quad (2.6-28)$$

muss eine bestimmte Weber-Zahl überschritten werden, um dies zu erreichen:

$$We_0 = \frac{w_0^2 \cdot d_0 \cdot \rho_d}{\sigma} \geq 2 . \quad (2.6-29)$$

Besitzen Blasen- und Tropfensäulen Verteiler mit größeren Löchern als nach der vorletzten Gleichung, kann kontinuierliche Phase in die Löcher eindringen. Dies lässt sich verhindern, wenn eine bestimmte Froude-Zahl überschritten wird:

$$Fr_0^* \cdot \left(\frac{\rho_d}{\Delta \rho} \right)^{1/4} = \frac{w_0^2 \cdot \rho_d}{d_0 \cdot \Delta \rho \cdot g} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\Delta \rho} \right)^{1/4} \geq 0,37 . \quad (2.6-30)$$

Die disperse Phase wird nach dem Durchtritt durch die Öffnungen verzögert, vor allem bei Gasen. Im Inneren der Säule besitzen die fluiden Partikel die Geschwindigkeit $w(z)$, um nach einer gewissen Strecke die stationäre Relativgeschwindigkeit w_{rel} zu erreichen, siehe Abb. 2.6-2. Ist der Volumenanteil ε_d der dispersen Phase sehr klein, gilt für fluide Partikel im Bereich $0,3 < (d^2 \cdot \Delta \rho \cdot g)/\sigma < 9$ angehährt

$$w_{rel} \approx w_s \approx w_E . \quad (2.6-31)$$

Die Geschwindigkeit $w(z)$ in Abhängigkeit vom Fallweg in einer Sprühkolonne lässt sich dann mit Hilfe von Abb. 2.6-8 bestimmen (Mersmann 1978). (Diese Aussage gilt grundsätzlich auch für den Steigweg in Blasen- und Tropfensäulen). In diesem Diagramm ist der dimensionslose Fallweg $z \cdot g / w_E^2$ abhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis $(w(z) - w_E)/w_E$ mit dem Parameter $(w_0 - \dot{v}_c)/w_E$ dargestellt. Das Diagramm basiert auf bestimmten Vereinfachungen (gleichmäßige Durchströmung), welche bis zu einem Volumenanteil von maximal $\varepsilon_d = 0,1$ zulässig sein können.

Die Abb. 2.6-9 zeigt den Volumenanteil ε_d an disperter Phase abhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis $\dot{v}_d/w(z)$ für den Fall des Gegenstromes (Parameter $\dot{v}_c/w(z) < 0$) und des Gleichstromes (Parameter $\dot{v}_c/w(z) > 0$). Liegt weder ein Gegen- noch ein Gleichstrom vor, strömt also die kontinuierliche Phase nicht durch den Apparat, ergibt sich die einfache Beziehung

$$\varepsilon_d = \frac{\dot{v}_d}{w(z)} . \quad (2.6-32)$$

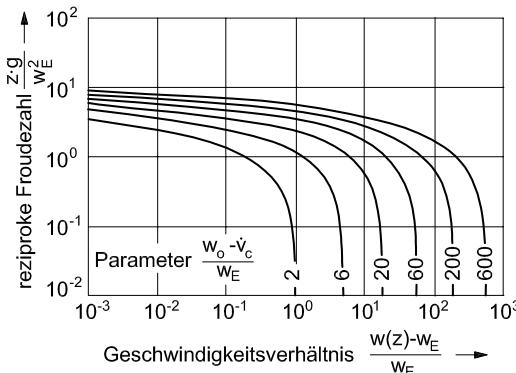


Abb. 2.6-8: Dimensionsloser Steig- oder Fallweg $z \cdot g / w_E^2$ für fluide Partikel, welche nach dem Durchtritt durch eine Verteilereinrichtung verzögert werden.

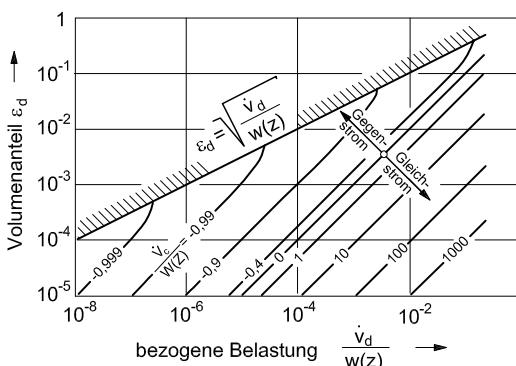


Abb. 2.6-9: Volumenanteil der dispersen Phase abhängig von der bezogenen Belastung dieser Phase bei einem Gleich- oder Gegenstrom der kontinuierlichen Phase.

Haben die Partikel ihre Endfall- oder Endsteiggeschwindigkeit $w_{s,stab}$ erreicht, folgt

$$\varepsilon_d = \frac{\dot{v}_d}{w_{s,stab}} . \quad (2.6-33)$$

Mit zunehmendem Volumenanteil ($\varepsilon_d > 0,1$) verliert diese Gleichung immer mehr ihre Gültigkeit. Dies hängt bei Tropfensäulen mit einem Dichteverhältnis $\rho_c/\rho_d < 3$ damit zusammen, dass die Relativgeschwindigkeit w_{rel} mit zunehmendem Volumenanteil ε_d immer mehr abnimmt. Handelt es sich um Blasensäulen mit

einem Dichteverhältnis $\rho_c/\rho_d > 300$, tritt eine sehr starke Verzögerung der disper sen Phase nach dem Durchtritt durch die Öffnungen des Verteilers ein (Mersmann 1977). Dieses Abbremsen der Gasphase hat zur Folge, dass sich eine heterogene Struktur ausbildet. In der Blasensäule steigen Blasenzusammenballungen und Großblasen bevorzugt in der Säulenmitte mit einer Geschwindigkeit auf, welche bis zum fünffachen der Aufstiegsgeschwindigkeit $w_{s,stab}$ einzelner Blasen betragen kann.

In Abb. 2.6-10 ist der Volumenanteil ε_d abhängig von der bezogenen Belastung \dot{v}_d/w_E für Tropfensäulen ($\rho_c/\rho_d < 3$) und Blasensäulen ($\rho_c/\rho_d > 300$) mit dem Kehrwert der Fluidkennzahl als Parameter dargestellt. Der Volumenanteil der disper sen Phase von Blasen- und Tropfensäulen hängt danach nur von der Belastung \dot{v}_d und von Stoffwerten ab. Das System Wasser in Quecksilber ($\rho_c/\rho_d = 13,6$) besitzt einen Parameter gemäß Abb. 2.6-10 von 0,26 und folgt im Diagramm etwa der Diagonalen (Mersmann 1977). Das Diagramm gilt für $\dot{v}_c \approx 0$.

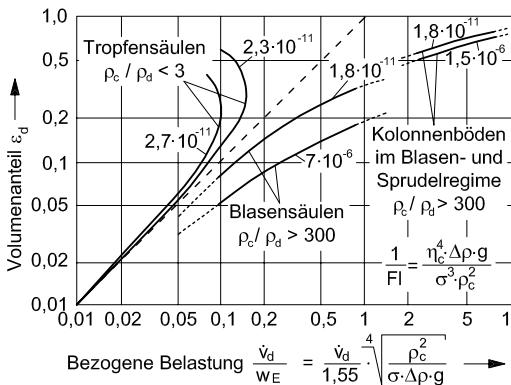


Abb. 2.6-10: Volumenanteil der disper sen Phase abhängig von der bezogenen Belastung dieser Phase.

2.7 Erzwungene Großraumströmungen in Rührwerken

Es sollen Strömungsfelder in Großapparaten erörtert werden, in welchen Strömungsvorgänge durch Druckunterschiede ausgelöst werden und die Strömung nicht durch ein System regelmäßig angeordneter Widerstände (Rohre, Packungen, Leitbleche) gerichtet wird. Es handelt sich somit um Großraumströmungen, wobei sich in der kontinuierlichen (meistens flüssigen) Phase feste und fluide Partikel befinden können. Abb. 2.7-1 zeigt häufig eingesetzte Rührwerke, und zwar

- links ein Rührwerk mit einem strömungsgünstigen Propellerrührer mit $d/D = 1/2$,

- in der Mitte ein Rührwerk mit einem strömungsungünstigen Blattscheibenrührer mit $d/D = 1/3$ und
- rechts ein Rührwerk mit einem randgängigen oder randnahmen Wendelrührer mit $d/D = 0,9$.

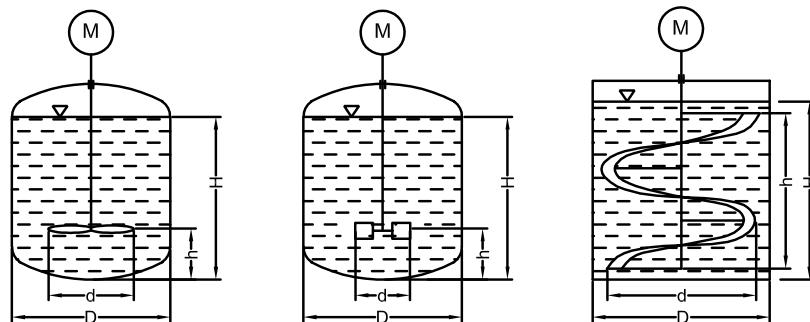


Abb. 2.7-1: Rührwerk mit einem Propellerrührer (links), mit einem Blattscheibenrührer (mitte) für niedrigviskose Flüssigkeiten (links) und mit einem Wendelrührer für hochviskose Flüssigkeiten (rechts).

Wenn die Höhe eines Rührwerks dessen Durchmesser wesentlich überschreitet, werden mehrstufige Rührer verwendet. Die sich einstellende Großraumströmung hängt von

- geometrischen Größen (d, D, h, H und anderen),
- Betriebsparametern (Drehzahl, zu- oder abgeführte Massenströme) und
- stofflichen Parametern (Dichte, Viskosität, Grenzflächenspannung, Konsistenz, Fluidität) ab.

Rührwerke werden vor allem für folgende Aufgaben eingesetzt:

- Zum Homogenisieren, d. h. zum Ausgleich von Temperatur- und Konzentrationsunterschieden, in ein- oder mehrphasigen Systemen. In Dispersionen und Suspensionen wird eine gleichmäßige Verteilung der dispersen Phase angestrebt.
- zum Suspendieren, d. h. zum Heben oder Senken und zum möglichst gleichmäßigen Verteilen fester Partikel in einer Flüssigkeit,
- zum Dispergieren, d. h. zum Erzeugen und Verteilen einer fluiden dispersen Phase (Blasen oder Tropfen) in einer Flüssigkeit und
- zum Zerkleinern fester Stoffe (Rührwerkskugelmühle).

Die mit der Drehzahl n und dem Rührerdurchmesser d gebildete Rührer-Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} \quad (2.7-1)$$

kennzeichnet die Großraumströmung in einem Rührwerk, wenn nur eine Phase vorliegt. Dies ist beim Homogenisieren einphasiger Medien der Fall. Dagegen kommt es auf die erweiterte Froude-Zahl (erweitert mit dem Verhältnis $\rho_c/\Delta\rho$)

$$Fr^* = \frac{n^2 \cdot d \cdot \rho_c}{\Delta\rho \cdot g} \quad (2.7-2)$$

an, wenn sich beim Suspendieren und Dispergieren eine disperse Phase mit einer Dichte ρ_d in einer Flüssigkeit der Dichte ρ_c befindet. Darüber hinaus spielt beim Dispergieren die Weber-Zahl

$$We = \frac{n^2 \cdot d^3 \cdot \rho_c}{\sigma} \quad (2.7-3)$$

für das Erzeugen fluider Partikel eine entscheidende Rolle. Diese Weber-Zahl ist analog zu den vorhergehenden Kennzahlen mit der Drehzahl n und dem Rührerdurchmesser d gebildet.

Der Leistungsbedarf eines Rührers ergibt sich zu

$$P = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5. \quad (2.7-4)$$

Hierin ist die Größe Ne die Leistungs- oder Newton-Zahl, welche von der Geometrie (vor allem d/D) und von der Rührer-Reynolds-Zahl abhängt. In Abb. 2.7-2 ist die Newton-Zahl für einen bestimmten Blattrührer dargestellt.

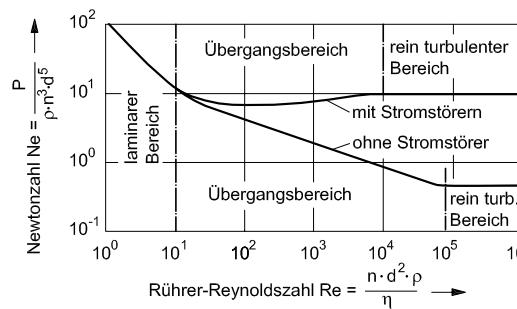


Abb. 2.7-2: Newton-Zahl eines Blattrührers ($d/D = 0,3$) abhängig von der Reynolds-Zahl mit (obere Kurve) bzw. ohne Stromstörer.

Beim *Homogenisieren* interessiert die Mischzeit t , welche zum Erreichen einer bestimmten Mischgüte benötigt wird. Die Größe t hängt vor allem von der Rühreranordnung und von der Reynolds-Zahl ab (Mersmann et al. 1975). Die Zahl der Rührerumdrehungen nt ist ein geeignetes Maß für die Mischzeit und wird auch Durchmischungskennzahl genannt. Im Falle einer optimalen Geometrie und großer Rührer-Reynoldszahlen liegt die Durchmischungskennzahl oft im Bereich $10 < n \cdot t < 30$. Beträgt die Rührer-Reynolds-Zahl weniger als 100, verwendet man zweckmäßig einen Wendelrührer mit einem Verhältnis $d/D = 0,9$, bei welchem die Durchmischungskennzahl etwa

$$n \cdot t \approx 55 \quad (2.7-5)$$

beträgt (Käppel 1976). In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben für größere Reynolds-Zahlen. Bei optimaler Rühreranordnung und günstigster Reynolds-Zahl lässt sich die Durchmischungskennzahl aus folgender Gleichung abschätzen:

$$n \cdot t = 6,7 \cdot \left(\left(\frac{D}{d} \right)^5 \cdot \frac{1}{Ne} \right)^{1/3}. \quad (2.7-6)$$

In der Rührtechnik wird häufig mit der mittleren volumenbezogenen Leistung P/V oder der spezifischen Leistung

$$\bar{\varepsilon} \equiv P/(V \cdot \rho) \quad (2.7-7)$$

gearbeitet, nicht zuletzt deswegen, weil bei konstantem $\bar{\varepsilon}$ im Modellrührwerk und im Großrührwerk sich angenähert gleiche Rührergebnisse einstellen. Dies trifft insbesondere beim Suspendieren (in nicht allzu kleinen Rührwerken) und beim Dispergieren zu, allerdings ergeben sich bei $\bar{\varepsilon} = \text{const.}$ beim turbulenten Mischen längere Mischzeiten. Die mittlere spezifische Leistung $\bar{\varepsilon}$ beträgt mit der Umfangsgeschwindigkeit $u_{tip} = d \cdot \pi \cdot n$ des Rührers

$$\bar{\varepsilon} = \frac{4 \cdot Ne}{\pi} \cdot n^3 \cdot d^2 \cdot \left(\frac{d}{D} \right)^2 \cdot \frac{d}{H} = \frac{4 \cdot Ne}{\pi^4} \cdot \frac{u_{tip}^3}{D} \cdot \left(\frac{d}{D} \right)^2 \cdot \frac{d}{H}. \quad (2.7-8)$$

Bei manchen Rührprozessen ist ein großer umgewälzter Volumenstrom ($\dot{V} \sim n \cdot d^3$) vorteilhaft (z. B. beim Homogenisieren und Suspendieren), bei anderen dagegen eine große Scherbeanspruchung $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^m$ des Rührgutes (z. B. beim Dispergieren und Zerkleinern fester und fluider Partikel). Das Verhältnis \dot{V}/τ hängt erheblich von der Rührwerksgröße und vom Durchmesserverhältnis d/D ab:

$$\frac{\dot{V}}{\tau} \sim \left(\frac{d^5}{\bar{\varepsilon}} \right)^{1/3} \cdot \frac{d}{D} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (2.7-9)$$

Dies bedeutet, dass kleine Rührwerke mit großem $\bar{\epsilon}$ vorteilhaft beim Zerkleinern sind, dagegen sich große Rührwerke mit geringem $\bar{\epsilon}$ für das Homogenisieren (z. B. Kristallisatoren, Bioreaktoren) anbieten.

Ein Rührer mit der Umfangsgeschwindigkeit u_{tip} (tip speed), dem Durchmesser d und der Drehzahl n erzeugt im Rührwerk den umgewälzten oder zirkulierenden Volumenstrom

$$\dot{V}_{circ} = N_V \cdot n \cdot d^3 \sim u_{tip} \cdot d^2, \quad (2.7-10)$$

der allerdings weder genau zu definieren noch präzise zu messen ist. Bei Rührer-Reynoldszahlen über 10^4 ist $0,5 < N_V < 0,8$. Gelegentlich wird eine mittlere Geschwindigkeit \bar{u} durch die Proportionalität

$$\bar{u} = \frac{n \cdot d^2}{V^{1/3}} \sim n \cdot d \cdot \frac{d}{D} \quad (2.7-11)$$

gekennzeichnet, andere Definitionen sind denkbar. Die lokal bezogenen Geschwindigkeiten \bar{u}_{ax}/u_{tip} , \bar{u}_{rad}/u_{tip} und \bar{u}_{tang}/u_{tip} in axialer, radialer bzw. tangentialer Geschwindigkeit sind bei Rührer-Reynoldszahlen $Re > 10^4$ konstant und finden sich in der Literatur. Die Rühreraufgaben "Homogenisieren" und "Suspendieren" sind mit zunehmender mittlerer Geschwindigkeit besser zu lösen, doch werden die Vorgänge des Dispergierens und des Zerteilens des Feststoffes von steigenden effektiven Schwankungsgeschwindigkeiten u'_{eff} entsprechend

$$u'_{eff} = \sqrt{\frac{1}{k} \cdot \sum_k (u')^2} \sim n \cdot d \cdot \frac{d}{D} \quad (2.7-12)$$

verbessert. Denn die lokale Schubspannung beträgt $\tau = \rho \cdot (u')^2 / 2$, wenn die Reynoldszahl größer als 10^4 und die Turbulenz isotrop ist. Die lokal unterschiedlich große Schwankungsgeschwindigkeit ist der Rührerumfangsgeschwindigkeit u_{tip} proportional und besitzt dicht am Rührer im Ausströmbereich ihren größten Wert $u'_{eff, max}$. Es gilt angenähert

$$\frac{u'_{eff, max}}{u_{tip}} \approx 0,18 \cdot Ne^{7/18}. \quad (2.7-13)$$

In Abb. 2.7-3 ist die Summenverteilung der örtlichen Schwankungsgeschwindigkeit über dem Verhältnis u'_{eff}/u_{tip} für einen Rührer mit $Ne = 1$ dargestellt.

Beim **Homogenisieren** ist das Rührgut zunächst makroskopisch zu durchmischen, um eine mikroskopische oder molekulardisperse Vermischung zu erreichen. Die Anzahl nt_{macro} der Rührerumdrehungen oder die dimensionslose Makromischzeit

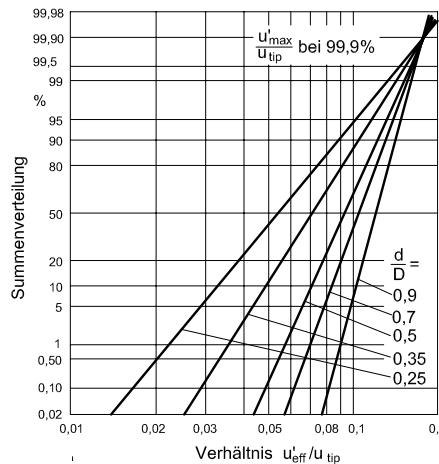


Abb. 2.7-3: Summenverteilung der örtlichen effektiven Schwankungsgeschwindigkeit abhängig vom Verhältnis u'_{eff}/u_{tip} ($Ne = 1$).

hängt von der Geometrie des Rührwerks und der Rührer-Reynoldszahl ab. Bei optimaler Geometrie lässt sich eine minimale dimensionslose Makromischzeit nicht unterschreiten, und hierfür ergibt sich bei turbulenter Rührwerksströmung ($Re = n \cdot d^2 \cdot \rho_c / \eta_c > 10^4$)

$$t_{macro,turb} \approx 5 \cdot \left(\frac{D^2}{\bar{\varepsilon}} \right)^{1/3}. \quad (2.7-14)$$

Dagegen ist bei laminarer Strömung ($Re = n \cdot d^2 \cdot \rho_c / \eta_c < 10$) die Mischzeit unabhängig von der Geometrie und steigt mit der Schmidtzahl Sc an:

$$t_{macro,lam} \approx 5 \cdot \left(\frac{\eta_c}{\rho_c \cdot \bar{\varepsilon}} \right)^{1/2} \cdot \ln(Sc). \quad (2.7-15)$$

Diese Gleichung ist auch angenähert für die Mikromischzeit gültig, wenn die mittlere spezifische Leistung $\bar{\varepsilon}$ durch die lokale Größe ε ersetzt wird:

$$t_{micro} \approx 5 \cdot \left(\frac{\eta_c}{\rho_c \cdot \varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \ln(Sc). \quad (2.7-16)$$

Diese Gleichungen liefern Mindestwerte für die Mischzeit, welche grundsätzlich von der Mischgüte oder dem Segregationszustand abhängt. Im Falle einer ungünstigen Geometrie und einer nicht optimalen Rührer-Reynoldszahl können die Mischzeiten länger und sogar wesentlich länger sein.

Beim **Suspendieren** ist es in kleinen Rührwerken schwierig, am Boden lagernde Teilchen aufzuwirbeln (Off-Bottom Lifting, BL).

Dagegen genügt es, in großen Rührwerken das Sinken der Partikel zu verhindern (**Advoidance of Settling, AS**). Im allgemeinen Fall ergibt sich die erforderliche spezifische Leistung $\bar{\varepsilon}$ als Summe aus den Anteilen $\bar{\varepsilon}_{BL}$ und $\bar{\varepsilon}_{AS}$ (Mersmann et al. 1998):

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{BL} + \bar{\varepsilon}_{AS} \quad (2.7-17)$$

mit

$$\bar{\varepsilon}_{BL} \approx 200 \cdot Ar^{1/2} \cdot [\varphi \cdot (1 - \varphi)^n]^{3/4} \cdot \frac{\eta_c \cdot \Delta\rho \cdot g}{\rho_c^2 \cdot H} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^{5/2} \quad (2.7-18)$$

und

$$\bar{\varepsilon}_{AS} \approx 0,4 \cdot Ar^{1/8} \cdot [\varphi \cdot (1 - \varphi)^n] \cdot \left(d_p \cdot \left(\frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho_c}\right)^3\right)^{1/2}. \quad (2.7-19)$$

Der Exponent n beträgt $n = 4,65$ für $Ar < 1$ und $n = 2,4$ für $Ar > 10^5$ und es gilt $2,4 < n < 4,65$ für $10^5 < Ar < 1$. Die Größe φ ist der Volumenanteil der Partikelphase. Die spezifische Mindestleistung lässt sich analog zum Fließbett aus der Sinkgeschwindigkeit w_S der Teilchen berechnen:

$$\bar{\varepsilon}_{AS} \approx [\varphi \cdot (1 - \varphi)^n] \cdot \frac{w_S \cdot \Delta\rho \cdot g}{\rho_c}. \quad (2.7-20)$$

Beim **Dispergieren** ruft der strömungsgünstige Scheibenrührer große Schergefälle hervor und ist deshalb gut geeignet, eine flüssige oder gasförmige Phase zu zerteilen, also Tropfen bzw. Blasen zu erzeugen. Bewegen sich fluide Partikel in der Großraumströmung eines Rührwerkes, sind die größten Partikeldurchmesser bei sehr schwacher Rührintensität gleich dem Durchmesser d_E , werden jedoch bei zunehmender Drehzahl n und damit ansteigendem Schergefälle $r \cdot (d\omega/dr)$ sowie Turbulenzgrad kleiner:

$$d_{p,max} \leq d_E. \quad (2.7-21)$$

Hierin ist r der Radius und ω die Winkelgeschwindigkeit eines Flüssigkeitsteilchens. Gemäß der Theorie der lokalisotropen Turbulenz von Kolmogoroff (Kolmogoroff 1958) zerfallen große Wirbel mit der Ausdehnung etwa des Strömungsquerschnittes in kleinere und diese wiederum in noch kleinere. Die kleinsten Wirbel dissipieren ihre Energie in Wärme und haben eine Abmessung entsprechend dem inneren Maß l_s der Turbulenz

$$l_s = \left(\frac{\eta_c^3}{\rho_c^3 \cdot \varepsilon} \right)^{1/4} = \left(\frac{\eta_c^3}{\rho_c^2 \cdot P} \cdot \frac{V}{P} \right)^{1/4}. \quad (2.7-22)$$

Hierin ist ε die lokale, massebezogene Leistung und P/V die volumenbezogene Leistung. Im Falle geometrisch ähnlicher Rührwerke ($d/D = \text{const.}$; $H/D = \text{const.}$) folgt bei voll turbulenter Rührwerksströmung

$$\frac{P}{V} \sim \rho \cdot n^3 \cdot d^2 \quad (2.7-23)$$

sowie

$$\varepsilon \sim n^3 \cdot d^2 \quad \text{oder} \quad \varepsilon \approx \eta_c / \rho_c \cdot \dot{\gamma}^2 \quad \text{mit der Scherrate } \dot{\gamma} \sim n. \quad (2.7-24)$$

Diese volumen- bzw. massebezogene Leistung wird in den kleinsten Wirbeln in Wärme dissipiert. Der turbulente Strömungsvorgang ist durch die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit u' gekennzeichnet, wenn der Turbulenzgrad größer als Null ist.

Mit der charakteristischen Ausdehnung l des lokal-isotropen Wirbelementes und der charakteristischen Geschwindigkeitsschwankung u' ergibt sich für die spezifische Leistung (Hinze 1975)

$$\varepsilon \sim \frac{(\bar{u}')^3}{l} \quad \text{für} \quad \frac{l}{l_s} > 20 \quad \text{und} \quad \varepsilon \sim \frac{(\bar{u}')^2 \cdot \eta_c}{l^2 \cdot \rho_c} \quad \text{für} \quad \frac{l}{l_s} < 5. \quad (2.7-25)$$

Die Stabilität flüider Partikel lässt sich durch eine Weber-Zahl beschreiben:

$$We' = \frac{(\bar{u}')^2 \cdot \rho_c \cdot d_{p,max}}{\sigma}. \quad (2.7-26)$$

Dauernd wechselnde Geschwindigkeitsdrücke $\rho_c \cdot (\bar{u}')^2$ suchen das fluide Teilchen zu deformieren und zu zerteilen, während der Oberflächendruck $4 \cdot \sigma / d_{p,max}$ dieser Deformation entgegenwirkt.

Die charakteristische Ausdehnung l kennzeichnet den Durchmesser der kleinsten Wirbel, in denen kaum noch Scherbeanspruchungen auftreten. Ein fluides Partikel mit diesem oder einem kleineren Durchmesser wird mit hoher Wahrscheinlichkeit stabil bleiben. Setzt man deshalb vereinfachend

$$d_{p,max} \sim l, \quad (2.7-27)$$

so erhält man allgemein für $\frac{l}{l_s} > 20$

$$d_{p, \max} \sim \left(\frac{\sigma^3}{\rho_c^3 \cdot \varepsilon^2} \right)^{1/5} \quad (2.7-28)$$

oder speziell für die turbulente Rührwerksströmung unter Berücksichtigung der Gleichung für die Leistung P des Rührers

$$\frac{d_{p, \max}}{d} \sim We^{-0,6}. \quad (2.7-29)$$

Die beiden letzten Gleichungen sind nur für die turbulente Strömung gültig, also in technischen Apparaturen nur für niedrigviskose Fluide, und die Proportionalitätskonstanten sind heute nur z. T. bekannt. So wurde das Dispergieren einer nicht mischbaren Flüssigkeit in einer anderen von vielen Autoren untersucht, wofür sich der strömungsungünstige 6-Blatt-Scheibenrührer besonders eignet. Es wurde gezeigt, dass die Verteilungskurven fluider Partikel relativ steil verlaufen; es gilt angenähert, dass der Sauterdurchmesser dem maximalen Durchmesser proportional ist. Dispergiert man eine Flüssigkeit mit einem sechsblättrigen Scheibenrührer bei einem Durchmesserverhältnis $d/D = 1/3$, ergibt sich folgende Gleichung für den Sauterdurchmesser von Tropfen (van Heuwen u. Beck 1970, Mersmann u. Grossmann 1980):

$$\frac{d_{32}}{d} = A \cdot (1 + B \cdot \varepsilon_d) \cdot We^{-0,6} \quad \text{mit} \quad 0,04 < A < 0,08 \text{ und } 2,5 < B < 9. \quad (2.7-30)$$

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Newton-Zahl beträgt die volumenbezogene Tropfenoberfläche mit $A = 0,047$ und $B = 2,5$

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_d}{0,024 \cdot [1 + 2,5 \cdot \varepsilon_d]} \cdot \left(\left(\frac{P}{V} \right)^2 \cdot \frac{\rho_c}{\sigma^3} \right)^{1/5}. \quad (2.7-31)$$

Diese Gleichung beruht auf experimentellen Ergebnissen, welche bei der Flüssigkeitsdispergierung erhalten wurden.

Formelzeichen

A	m^2	Fläche
a	$1/m$	volumenbezogene Oberfläche
b	m	Breite, Umfang
C, C_1		Konstanten
c_w		Widerstandsbeiwert
D	m	Durchmesser, Apparatedurchmesser
d	m	Durchmesser (Rohr-, Poren-, Kugel-, Rührer-)
d_p	m	Partikeldurchmesser
F	N	Kraft
f	m^2	Querschnittsfläche
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H	m	Höhe
I	$kg \cdot m/s$	Impuls
k		Konstante
k	m	Rohrrauigkeit
k	$Pa \cdot s^m$	Konsistenz
L	m	Plattendicke, Porenlänge, Strömungsweglänge
I	m	Längenkoordinate, charakteristische Ausdehnung
l_s	m	inneres Mass der Turbulenz
m		Exponent
\dot{N}	$1/s$	Molekülstrom
n		Zahl, Exponent
n	$1/s$	Drehfrequenz
n_v	$1/m^3$	Molekülzahl pro Volumen
O	m^2	Oberfläche
P	W	Leistung
p	Pa	Druck
Δp	Pa	Druckverlust
R		(Massen- oder Volumen-) Anteil
R	m	Rohrradius
r	m	Radius
t	s	Zeit
u	m/s	Geschwindigkeit (x-Richtung)
V	m^3	Volumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
\dot{v}	$m^3/(m^2 \cdot s)$	Volumenstromdichte
v	m/s	Geschwindigkeit (y-Richtung)
w	m/s	Geschwindigkeit (z-Richtung)
w	$m^3/(m^2 \cdot s)$	Leerrohrgeschwindigkeit
x	m	x-Koordinate
y	m	y-Koordinate
z	m	z-Koordinate

z

Vielfaches der Erdbeschleunigung

Griechische Symbole

$\dot{\gamma}$	$1/s$	Schergefälle
δ	m	Filmdicke
ξ		Widerstandszahl (einer Öffnung)
η	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität
Λ	m	mittlere freie Weglänge
λ		Rohrreibungszahl
μ		Kontraktionszahl, Umwegfaktor
ξ		Widerstandszahl einer Schüttung
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/m	Ober- oder Grenzflächenspannung
τ	s	Zeitspanne
τ	Pa	Schubspannung
ϕ	m^2/s	Strömungspotential

Indices

c	kontinuierliche Phase
cf	Lockerungspunkt
$circ$	Zirkulation
d	disperse Phase
E	Endwert
e	engste Stelle
eff	effektiv
h	hydraulisch
$macro$	Makrovermischung
max	maximal
$micro$	Mikrovermischung
Mol	Molekül
o	Öffnung
p	Partikel
r	radial
rel	relativ
s	Sinken eines Einzelteilchens
ss	Sinken eines Teilchenschwärms
$stab$	Stabilitätsgrenze
tip	Wert an der Rühreraußenkante
x	x-Koordinate
y	y-Koordinate
z	z-Koordinate
σ	Oberflächenspannungs-bezogen

32 Sauterdurchnesser (Drittes Moment geteilt durch das zweite)

Dimensionslose Kennzahlen

$Ar = \frac{d^3 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot \rho_c}{\eta_c^2}$	Archimedeszahl
$Eu = \frac{p_1 - p_2}{w^2 \cdot \rho}$	Eulerzahl
$Fl = \frac{\sigma^3 \cdot \rho_c^2}{\eta_c^4 \cdot \Delta\rho \cdot g}$	Fluidkennzahl (Zweiphasensystem)
$Fr = \frac{w^2}{d \cdot g}$	Froudezahl der Rohrströmung
$Fr^* = \frac{w^2 \cdot \rho_c}{d \cdot \Delta\rho \cdot g}$	Erweiterte Froudezahl im Zweiphasensystem
$Fr_0 = \frac{w_0^2 \cdot \rho_d}{d_0 \cdot \Delta\rho \cdot g}$	Froudezahl der Öffnung
$Fr^* = \frac{n^2 \cdot d \cdot \rho_c}{\Delta\rho \cdot g}$	Froudezahl des Rührers im Zweiphasensystem
$K_F = \frac{\sigma^3 \cdot \rho_L}{\eta_L^4 \cdot g}$	Filmkennzahl
$K_n = \Lambda/d$	Knudsenzahl
$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5}$	Newtonzahl des Rührers
$N_V = \frac{\dot{V}_{circ}}{n \cdot d^3}$	Volumenstromzahl des Rührers
$n \cdot t$	Durchmischungskennzahl
$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}$	Reynoldszahl der Rohrströmung
$Re_L = \frac{w \cdot \delta \cdot \rho_L}{\eta_L}$	Reynoldszahl der Filmströmung
$Re_G = \frac{w_G \cdot (d - 2 \cdot \delta) \cdot \rho_G}{\eta_G}$	Reynoldszahl der Gas/Film-Strömung
$Re_p = \frac{w_s \cdot d \cdot \rho_c}{\eta_c}$	Reynoldszahl des Partikels

$Re = \frac{w \cdot d_p \cdot \rho_c}{\varepsilon_d \cdot \eta_c}$	Reynoldszahl der Schüttung
$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta}$	Reynoldszahl des Rührers
$Re \cdot Fr^* = \frac{w^3 \cdot \rho_c^2}{\eta_c \cdot \Delta \rho \cdot g}$	Dimensionslose Leerrohrgeschw. der Schüttung
$Tu = \frac{w'_{eff}}{w}$	Turbulenzgrad
$We_0 = \frac{w_0^2 \cdot d_0 \cdot \rho_d}{\sigma}$	Weberzahl der Öffnung
$We = \frac{w^2 \cdot d \cdot \rho}{\sigma}$	Weberzahl
$We = \frac{n^2 \cdot d^3 \cdot \rho_c}{\sigma}$	Weberzahl des Rührers
$We' = \frac{(\bar{u}')^2 \cdot \rho_c \cdot d_{p,max}}{\sigma}$	Weberzahl des fluiden Partikels
$\frac{We}{Fr^*} = \frac{d_p^2 \cdot \Delta \rho \cdot g}{\sigma}$	Bondzahl in US-Literatur

3 Bilanzierung, Wärme- und Stoffübertragung

3.1 Einführung

Verfahrenstechnische Prozesse sollen bestimmte Produkte mit gewünschten Eigenschaften aus vorgegebenen Rohstoffen erzeugen. Dieses Ziel kann in der Regel auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Diese durch *Prozesssynthese* gefundenen Wege unterscheiden sich meist hinsichtlich ihrer Realisierbarkeit, ihrer Betriebssicherheit und insbesondere ihrer Wirtschaftlichkeit. Es ist also notwendig, aus der Zahl der möglichen Prozessvarianten durch *Prozessanalyse* diejenige herauszufinden, welche die geforderte Produktion in geeigneter Weise durchführt.

Um die verschiedenen Prozessvarianten quantitativ bewerten zu können, müssen sie mathematisch abgebildet werden. Zu diesem Zweck unterteilt man den Prozess auf einer geeigneten Konkretisierungsebene in Elemente, die miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung von Prozesselementen stellt ein Modell der Struktur des Prozesses dar.

Die Verknüpfung der Elemente erfolgt üblicher Weise durch Energie-, Enthalpie und Materieströme. Diese Ströme und die Elemente können bilanziert werden. Diese *Bilanzen* führen zu einem mathematischen Modell des Prozesses. Die Lösung dieses Modells für einen gegebenen Fall stellt eine Simulation des Prozesses dar. Aus den durch eine solche *Prozesssimulation* berechneten Größen der Ströme und den zeitabhängigen Zuständen in den Elementen kann auf die Investitions- und Betriebskosten des Prozesses und damit auf seine Wirtschaftlichkeit geschlossen werden.

Die verknüpften Elemente beinhalten die eigentlichen stoffwandelnden Funktionen. Diese Funktionen werden durch physikalisch-chemische *Modelle* beschrieben. Je nach Konkretisierungsebene kann ein solches Element beispielsweise die Unit Operation „Rektifikation“ oder die Unit Operation „Chemischer Reaktor“ sein. Es kann sich dabei aber auch um einen Anlagenteil handeln, der seinerseits aus mehreren verknüpften Unit Operations besteht.

Wie oben erwähnt, erfolgt die Verknüpfung der Elemente durch Ströme. Dabei kann es sich beispielsweise um einen Materiestrom handeln, der wegen einer durch

eine Pumpe erzeugten Druckdifferenz zustande kommt. Dieser Materiestrom hat eine spezifische Innere Energie und führt einem isobar betriebenen Element einen Enthalpiestrom zu. Es kann sich aber auch um einen Energiestrom in Form eines Wärmestromes oder einer mechanischen Leistung handeln, der aufgrund eines elektrischen Stroms mit Hilfe eines Ohm'schen Widerstandes freigesetzt und dem Element zugeführt wird. Ströme können auch aufgrund von Ausgleichsvorgängen zustande kommen. Das ist dann der Fall, wenn ein Energiestrom durch eine Temperaturdifferenz mit einem Nachbarelement hervorgerufen wird, oder wenn ein Materiestrom durch eine Konzentrationsdifferenz mit einem Nachbarelement verursacht wird. In diesen Fällen interessiert die Kinetik der *Wärme- und Stoffübertragung*.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst Bilanzierungsmethoden und Wege zur Lösung des entstehenden mathematischen Modells vorgestellt. Anschließend wird auf die Kinetik der Wärme- und Stoffübertragung eingegangen. Beispielrechnungen dienen zur Vertiefung.

3.2 Bilanzierung

3.2.1 Grundlagen

Zur Bilanzierung von Strömen und Elementen müssen zunächst Abgrenzungen festgelegt werden. Die zu untersuchenden Systeme erhalten dadurch eine eindeutige Systemgrenze, und die Wechselwirkung dieser Systeme mit ihrer Umgebung und mit anderen Systemen kann festgestellt werden. Systeme können offen, geschlossen oder sogar isoliert sein. Während die Systemgrenze eines geschlossenen Systems für Materie undurchdringlich ist, ist die Systemgrenze eines isolierten Systems darüber hinaus auch für Energieströme undurchdringlich.

Der Zustand eines Systems wird durch äußere und innere Zustandsgrößen beschrieben. Die äußeren Zustandsgrößen kennzeichnen die Lage und Geschwindigkeit des Systems im Vergleich zu anderen Systemen. Die inneren Zustandsgrößen kennzeichnen die thermodynamischen Eigenschaften im Inneren eines Systems. Zustände eines Systems können sich ändern. Solche Zustandsänderungen werden als Prozesse bezeichnet. Ist das System isoliert, dann können innerhalb des Systems nur Ausgleichsprozesse stattfinden. Dazu muss eine vorherige Hemmung wegfallen. Ausgleichsprozesse in isolierten Systemen kommen nach einer gewissen Zeit zur Ruhe.

Zustandsgrößen können bei Teilung des Systems entweder auf jedes neue Teilsystem ungeändert übergehen. Dann heißen sie intensiv. Setzt sich aber die Zustandsgröße des Systems additiv aus den Zustandsgrößen seiner Teilsysteme zusammen, dann handelt es sich um eine extensive Zustandsgröße. Intensiv ist beispielsweise der Druck oder die Temperatur. Extensiv ist beispielsweise die Energie oder die Masse.

Unter den extensiven Zustandsgrößen nimmt die Gesamtenergie eines Systems eine besondere Stellung ein: Sie hängt nicht von der Lage des Koordinatensystems ab, in dem man das System beschreibt. Diese Invarianz begründet die bekannten Erhaltungssätze von Energie, Impuls und Drehimpuls.

Die Zustandsgrößen Z eines beliebigen Systems können bilanziert werden, wenn sie Erhaltungsgrößen sind. Somit sind Energie, Impuls und Drehimpuls also bilanzierbar und man spricht von der *Energiebilanz*, der *Impulsbilanz* und der *Drehimpulsbilanz* eines Systems.

Die allgemeine Formulierung der Bilanz eines Systems bezüglich einer Zustandsgröße Z , für die ein Erhaltungssatz gilt, beschreibt die Tatsache, dass diese Zustandsgröße des Systems nur durch Ströme der Zustandsgröße, die die Systemgrenze überschreiten, verändert werden kann. Die zeitliche Änderung der Zustandsgröße des Systems ist durch die Summe der in das System eintretenden Ströme und der aus dem System austretenden Ströme der Zustandsgröße gegeben:

$$\frac{dZ}{dt} = \sum \dot{Z}_{ein} - \sum \dot{Z}_{aus}. \quad (3.2-1)$$

Um extensive Zustandsgrößen eines Systems bilanzieren zu können, für die keine Erhaltungssätze gelten, müssen zusätzliche Quellen- und Senkenterme für diese Zustandsgrößen formuliert werden. Mit diesen Termen wird das Entstehen und Vergehen der Zustandsgröße erfasst:

$$\frac{dZ}{dt} = \sum \dot{Z}_{ein} - \sum \dot{Z}_{aus} + \sum \dot{Z}_{Quelle} - \sum \dot{Z}_{Senke}. \quad (3.2-2)$$

Ist man nicht an der zeitlichen Entwicklung der Zustandsgröße des Systems interessiert, so können obige Gleichungen in ihrer Differenzen-Form benutzt werden:

$$\Delta Z = \sum Z_{ein} - \sum Z_{aus} \quad (3.2-3)$$

$$\Delta Z = \sum Z_{ein} - \sum Z_{aus} + \sum Z_{Quelle} - \sum Z_{Senke}. \quad (3.2-4)$$

Die Bilanzen für Impuls und Drehimpuls haben eine große Bedeutung in der Festkörper- und Fluidmechanik. Die Energiebilanz und die sich aus ihr ergebenden wei-

teren Bilanzen sind für die Thermische Verfahrenstechnik von grundlegender Bedeutung und sollen deshalb im Folgenden weiter vertieft werden: Energie kann in verschiedenen Formen vorliegen, welche ineinander umgewandelt werden können. Bis zu welchem Ausmaß dies möglich ist, wird durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt.

Die Gesamtenergie eines isolierten Systems setzt sich additiv aus seinen in verschiedenen Energieformen vorliegenden Energieanteilen zusammen:

$$E_{\text{gesamt}} = E_0 + E_{\text{aussen}} + E_{\text{innen}} \quad (3.2-5)$$

mit

$$E_0 = M_0 c^2$$

$$E_{\text{aussen}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

$$E_{\text{innen}} = E_{\text{mechanisch}} + E_{\text{thermisch}} + E_{\text{chemisch}} + E_{\text{nuklear}}.$$

Den zweifellos größten Energiebetrag stellt die Ruheenergie E_0 dar. Bei einer Energieeintragung über die Systemgrenzen hinweg ändert sich zwar prinzipiell die Ruhemasse eines Systems wegen der in $E_0 = M_0 \cdot c^2$ ausgedrückten Äquivalenz von Energie und Masse, jedoch sind diese Änderungen der Ruhemasse in verfahrenstechnischen Prozessen mit wenigen Ausnahmen vernachlässigbar klein. Die Ruhemasse M_0 kann also in abgeschlossenen Prozessen als konstante Größe angenommen werden. Hieraus folgen die weiter unter behandelten Erhaltungssätze für die Materie. Für die Gesamtenergie von solchen technischen Systemen bedeutet dies aber, dass E_0 eine konstante Größe ist, die nicht weiter betrachtet zu werden braucht.

Die kinetische Energie von nicht relativistischen Systemen, die sich mit der Geschwindigkeit v bewegen, errechnet sich bekanntlich aus:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot M_0 \cdot v^2. \quad (3.2-7)$$

Die potentielle Energie eines Systems wird als Differenz von Lageenergien verstanden. Im Erdschwerefeld ist beispielsweise die potentielle Energie einer Masse bekanntlich durch die (konstante) Gravitationskraft, die auf die Masse M_0 wirkt, und durch eine Höhendifferenz ΔH auszudrücken:

$$E_{\text{pot}} = M_0 \cdot g \cdot \Delta H. \quad (3.2-8)$$

Die innere mechanische Energie $E_{mechanisch}$ stellt den Energieanteil des Systems dar, der beispielsweise auf seine mechanischen Eigenspannungen zurückzuführen ist.

Die innere thermische Energie $E_{thermisch}$ wird in der Thermodynamik mit dem Formelzeichen U bezeichnet. Sie stellt den Energieanteil des Systems dar, der als kinetische und potentielle Energie der Moleküle des Systems verstanden werden kann. Die chemische Energie beinhaltet die in den Elektronenhüllen der Moleküle gespeicherte Energie. Die nukleare Energie schließlich beinhaltet die Energie, die in den im System vorliegenden atomaren Bindungen gespeichert ist.

Über die Systemgrenze kann Energie in Form des Energieinhaltes eines Materiestromes, in Form eines Wärmestromes (Leitung, Strahlung) und in Form von mechanischer Arbeit transportiert werden. Handelt es sich um ein offenes System, welches isobar betrieben wird, so errechnet sich der mit einem Materiestrom verbundene Energiestrom aus der spezifischen Enthalpie dieses Stromes. Für einen eintretenden Strom ergibt sich beispielsweise

$$\dot{E}_{ein} = \dot{M}_{ein} \cdot h_{ein} = \dot{M}_{ein} \cdot c_{p,ein} \cdot T_{ein}. \quad (3.2-9)$$

In verfahrenstechnischen Prozessen bleibt die äußere Energie des isolierten Systems oft unverändert.

Wie oben erwähnt ist in nicht relativistischen Systemen die extensive Zustandsgröße Masse eine weitere Erhaltungsgröße, die bilanziert werden kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn keine nukleare Energie umgesetzt wird. Da die relativen Molmassen von Molekülen konstant sind, kann statt der *Massenbilanz* auch eine *Stoffmengenbilanz* aufgestellt werden. Massen- und Stoffmengenbilanz können auch für jede Teilchensorte getrennt durchgeführt werden (*Atombilanz*, *Elektronenbilanz*).

Ist zusätzlich die Masse pro Volumen, also die Dichte $\rho = M/V$ konstant, so kann auch das Volumen eines System bilanziert werden (*Volumenbilanz*).

Findet keine chemische Reaktion statt, so kann die Massen- oder Stoffmengenbilanz auch für jede einzelne Molekülsorte (Komponente) eines Gemisches aufgestellt werden. Man spricht dann von der *Komponentenbilanz*. Dennoch stattfindende chemische Reaktionen werden in der Komponentenbilanz durch Quellen- und Senkenterme berücksichtigt.

Wenn die Masse eines Systems in ihren Eigenschaften als verteilte Population vorliegt und diese Eigenschaften an sich auch wieder Erhaltungsgrößen darstellen, so lassen sich Populationsbilanzen aufstellen (s. Kap. Kristallisation). Solche Eigen-

schaften können die Partikelgröße (Länge, Oberfläche, Volumen) darstellen, aber auch Eigenschaften wie Alter (auch von der Bevölkerung), Dichte, Farbe, Struktur oder auch kinetische Eigenschaften wie Reaktivität, Härte oder Wachstums geschwindigkeit darstellen.

In der Verfahrenstechnik und insbesondere in der Thermischen Verfahrenstechnik kommt von den oben aufgeführten möglichen Bilanzen der

- Energiebilanz
- Massenbilanz, Stoffmengenbilanz
- Komponentenbilanz

eine große Bedeutung zu. Sie helfen, reale verfahrenstechnische Prozesse mathematisch abzubilden. Zusammen mit weiteren mathematischen Beziehungen für

- Summation der Massen- oder Molanteile $\sum_i z_i = 1$ oder $\sum_i \tilde{z}_i = 1$
- Phasengleichgewicht $\tilde{z}^n_i = f(\tilde{z}^1_i, \dots)$

und mit kinetischen Ansätzen für

- Wärme- und Stofftransport
- chemische Reaktion

und mit geeigneten

- Anfangs- und Randbedingungen

ergibt sich ein eindeutig bestimmtes mathematisches Gleichungssystem, dessen Lösung die gesuchten Größen liefert.

Üblicherweise handelt es sich um miteinander gekoppelte Gleichungssätze, die nur in einfachsten Fällen analytisch gelöst werden können

Da es sich bei den bilanzierbaren Zustandsgrößen um extensive Zustandsgrößen handelt, können einzelne Systeme zu Gesamtsystemen zusammengefasst oder in Teilsysteme geteilt werden. Somit lassen sich Bilanzierungen auf makroskopischer Ebene für beispielsweise eine gesamte Fabrik genauso durchführen, wie auf mesoskopischer Ebene für einen Prozess, einen Prozessteil (z. B. Lösemittelaufarbeitung) oder einen Apparat (z. B. Rektifikationskolonne) oder Apparate teil (z. B. Rektifikationsboden), wie auch auf mikroskopischer Ebenen für differentiell kleine Teilsysteme im Inneren von Apparaten (z. B. differentielles Packungselement in einer Rektifikationskolonne). Die Konkretisierungsebene wird danach ausgewählt,

welcher Detaillierungsgrad notwendig ist und nach welcher Zustandsgröße gesucht wird.

3.2.2 Beispiele für Bilanzierungen ohne kinetische Vorgänge

Im Folgenden werden fünf aufeinander aufbauende, zum Teil sehr einfache Beispiele für Bilanzierungen gegeben. Mit diesen Beispielen soll der Umgang mit Bilanzierungen veranschaulicht werden. In den Beispielen werden die kinetischen Vorgänge von Wärme- und Stoffübertragung (Wärmeleitung und -strahlung, Diffusion) und von chemischen Reaktionen zunächst *nicht* berücksichtigt. Dies erfolgt in fünf weiteren Beispielen in Abschnitt 3.3.3.

3.2.2.1 Beispiel: Füllen eines Behälters

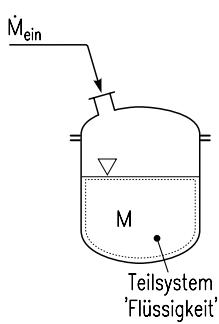


Abb. 3.2-1: Behälter.

Ein Behälter sei anfangs leer und werde mit einem konstanten Massenstrom $\dot{M}_{ein} = \text{const.}$ einer Flüssigkeit gefüllt.

Frage: Wie lange dauert es, bis M_{max} erreicht ist?

Massenbilanz für Teilsystem „Flüssigkeit“:

Die Anwendung von *Gleichung (3.2-1)* liefert

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M}_{ein}.$$

Trennung der Variablen M und t und Integration liefert als (allerdings wenig überraschendes) Ergebnis die Füllzeit $t_{füll}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\dot{M}_{ein}} \cdot \int_{M=0}^{M_{max}} dM &= \int_{t=0}^{t_{füll}} dt \\ \frac{1}{\dot{M}_{ein}} \cdot M \Big|_{M=0}^{M_{max}} &= t \Big|_{t=0}^{t_{füll}} \quad (3.2-10) \\ t_{füll} &= \frac{M_{max}}{\dot{M}_{ein}} \end{aligned}$$

Eine dimensionslose Darstellung des Füllvorganges $M(t)$ erhält man, wenn man die Massenbilanz auf beiden Seiten mit $1/M_{max}$ erweitert. Man erhält dann nach Trennung der Variablen und Integration folgenden Ausdruck:

$$\frac{M(t)}{M_{\max}} = \frac{\dot{M}_{\text{ein}}}{M_{\max}} \cdot t. \quad (3.2-11)$$

Diese Normierung macht die Funktion unabhängig von den Parametern eines jeden konkreten Beispiels. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.2-2 dargestellt.

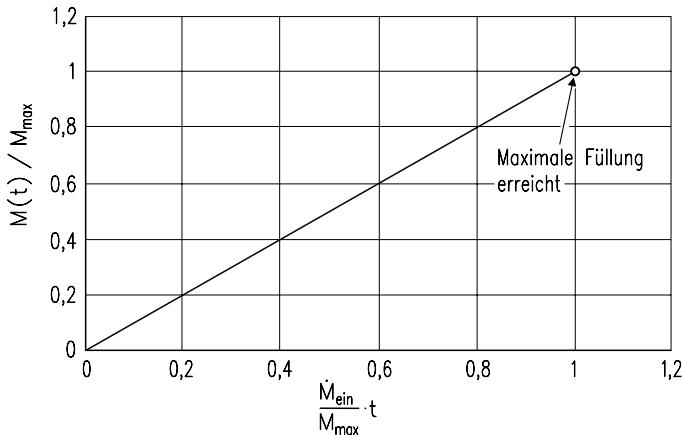
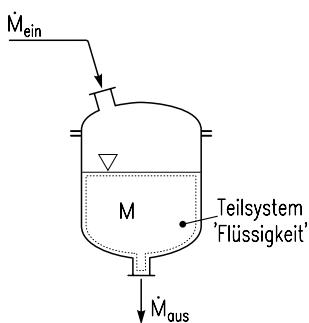


Abb. 3.2-2: Dimensionslose Darstellung des Flüssigkeitsinhaltes eines Behälters mit konstantem Zulauf.

3.2.2.2 Beispiel: Behälter mit Ablauf



In einen anfangs leeren Behälter werde ein konstanter Massenstrom $\dot{M}_{\text{ein}} = \text{const.}$ einer Flüssigkeit gefüllt (wie Abschnitt 3.2.2.1). Gleichzeitig fließt Flüssigkeit durch den Auslauf ab. Der abfließende Flüssigkeitsmassenstrom \dot{M}_{aus} hängt linear von der Füllmenge ab:

$$\dot{M}_{\text{aus}} = a \cdot M \text{ mit } a = \text{const.} \quad (3.2-12)$$

Frage: Wie hängt die Füllmenge M von der Zeit t ab?

Massenbilanz für Teilsystem „Flüssigkeit“:

Die Anwendung von *Gleichung (3.2-1)* liefert:

$$\begin{aligned}\frac{dM}{dt} &= \dot{M}_{ein} - \dot{M}_{aus} \\ \frac{dM}{dt} &= \dot{M}_{ein} - a \cdot M\end{aligned}\tag{3.2-13}$$

Trennung der Variablen und Integration liefert:

$$\begin{aligned}\int_{M=0}^{M(t)} \frac{dM}{\dot{M}_{ein} - (a \cdot M)} &= \int_{t=0}^t dt \\ -\frac{1}{a} \cdot \ln(\dot{M}_{ein} - a \cdot M) \Big|_{M=0}^{M(t)} &= t \Big|_{t=0}^t \\ -\frac{1}{a} \cdot \ln \frac{\dot{M}_{ein} - a \cdot M(t)}{\dot{M}_{ein}} &= t \\ M(t) &= \frac{\dot{M}_{ein}}{a} \cdot (1 - \exp[-at]).\end{aligned}\tag{3.2-14}$$

Man erkennt, dass sich der Flüssigkeitsstand mit der Zeit exponentiell dem Endwert \dot{M}_{ein}/a nähert.

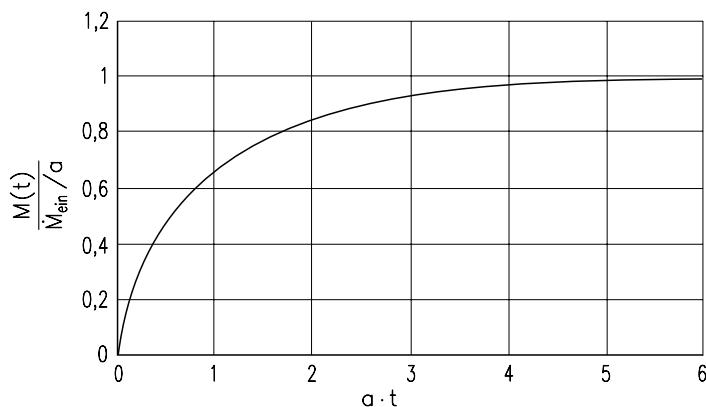


Abb. 3.2-4: Dimensionslose Darstellung des Flüssigkeitsinhaltes eines Behälters mit konstantem Zulauf und veränderlichem Ablauf.

3.2.2.3 Beispiel: Temperaturverlauf eines gerührten Behälters

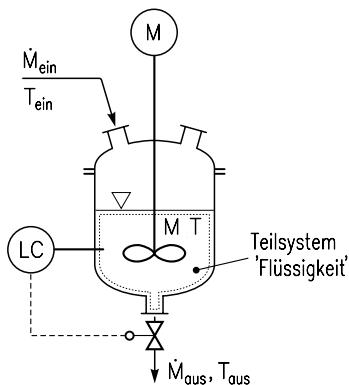


Abb. 3.2-5: Behälter mit Rührer.

In einem kontinuierlich durchströmten Behälter werde der Flüssigkeitsstand M konstant gehalten s. Abb. 3.2-5. Der Behälter werde gerührt, wobei die eingebrachte Rührleistung $P_{Rührer}$ in Wärme dissipiert werde. Der Behälterinhalt habe anfangs die Temperatur T_0 . Der eintretende Flüssigkeitsstrom \dot{M}_{ein} habe die Temperatur T_{ein} . Die spezifische Wärmekapazität c_p sei nicht von der Temperatur abhängig.

Frage: Wie ändert sich die Flüssigkeits-temperatur mit der Zeit?

Massenbilanz für Teilsystem „Flüssigkeit“ ($M = \text{const.}$)

Die Anwendung von Gleichung (3.2-1) liefert:

$$0 = \dot{M}_{ein} - \dot{M}_{aus}. \quad (3.2-15)$$

Energiebilanz für Teilsystem „Flüssigkeit“

$$\frac{dE}{dt} = \dot{M}_{ein} \cdot h_{ein} + \dot{W}_{mech} - \dot{M}_{aus} \cdot h_{aus} \quad (3.2-16)$$

mit (Bezugstemperatur T_0 , Stoffwerte $c_p = \text{const.}$)

$$E = M \cdot c_p \cdot (T - T_0)$$

$$\frac{dE}{dt} = M \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

und

$$\begin{aligned} h_{ein} &= c_p \cdot (T_{ein} - T_0) \\ h_{aus} &= c_p \cdot (T_{aus} - T_0) \end{aligned} \quad (3.2-17)$$

mit $T_{aus} = T$, da die Flüssigkeit als ideal durchmischt angesehen werden soll.

Ferner ist

$$\dot{W}_{mech} = P_{Rührer} = n_{Rührer} \cdot (T_{Welle} - T_{Lager}) \quad (3.2-18)$$

mit $n_{Rührer}$ als Rührerdrehzahl und T_{Welle} als dem Drehmoment, welches vom Motor auf die Welle übertragen wird und T_{Lager} als dem Drehmoment, welches zur Überwindung der Lagerreibung aufgebracht werden muss. Die Rührleistung $P_{Rührer}$ ist gleich der durch den Rührer auf das Teilsystem „Flüssigkeit“ übertragenen mechanischen Leistung \dot{W}_{mech} . Aus Gleichung (3.2-16) ergibt sich somit:

$$M \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{M}_{ein} \cdot c_p \cdot (T_{ein} - T) + P_{Rührer}. \quad (3.2-19)$$

Man erhält die dimensionslose Formulierung dieser Gleichung

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \Pi - \Theta \quad (3.2-20)$$

durch die Einführung einer dimensionslosen Temperatur

$$\Theta = \frac{T - T_{ein}}{T_0 - T_{ein}} \quad (3.2-21)$$

einer dimensionslosen Zeit

$$\tau = \frac{t}{M / \dot{M}_{ein}} \quad (3.2-22)$$

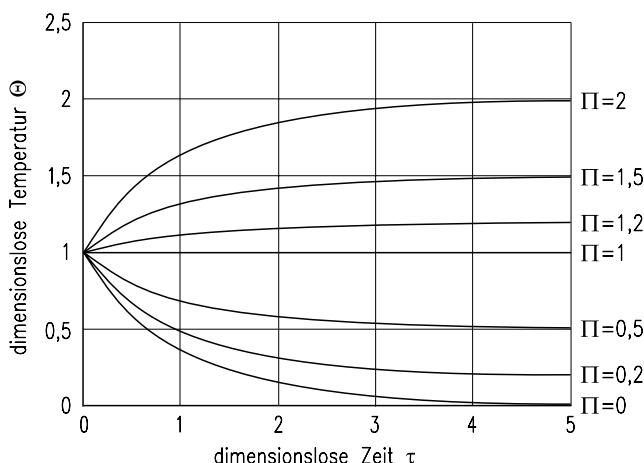


Abb. 3.2-6: Temperaturverlauf eines kontinuierlich betriebenen Behälters mit Eintrag von Rührleistung (Π = bezogene Rührleistung).

und einer dimensionslosen Rührleistung

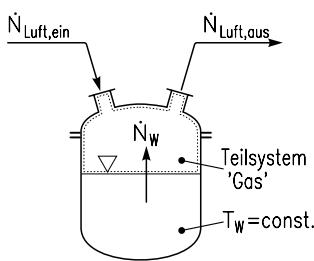
$$\Pi = \frac{P}{\dot{M} \cdot c_p \cdot (T_0 - T_{ein})}. \quad (3.2-23)$$

Mit der Anfangsbedingung $\Theta(\tau = 0) = 1$ ergibt sich als Lösung von *Gleichung (3.2-20)* folgender Zusammenhang zwischen der Behältertemperatur Θ und der Zeit τ

$$\Theta = \Pi - (\Pi - 1) \cdot \exp(-\tau). \quad (3.2-24)$$

Eine Darstellung dieses Zusammenhangs ist in Abb. 3.2-6 für unterschiedliche Π -Werte gegeben. Für $\Pi = 0$ ergibt sich eine einfache exponentielle Temperaturabnahme auf $\Theta = 0$.

3.2.2.4 Beispiel: Isotherme Verdunstung von Wasser



Eine in einem Behälter durch eine Heizung isotherm bei der Temperatur T_W gehaltene Wasseroberfläche werde von einem trockenen Luftstrom ($\dot{N}_{Luft,ein}; \tilde{Y}_{ein} = 0$) so langsam überströmt, dass das Gas den Behälter mit Wasserdampf gesättigt verlässt. Im Behälter herrsche der Druck p . Der Dampfdruck des Wassers kann durch die *Antoine-Gleichung* beschrieben werden:

Abb. 3.2-7: Isotherme Verdunstung.

$$\log p_W^0 = A - \frac{B}{T + C}. \quad (3.2-25)$$

Die in dieser Gleichung benötigten Antoine-Parameter für Wasser lauten (p^0 in mbar und T in °C):

A	8,19625
B	1730,630
C	233,426

Frage: Wie hängt die Verdunstungsrate \dot{N}_W bei vorgegebener Temperatur T_W vom Luftstrom \dot{N}_{Luft} ab?

Lösung: Vom System „Behälter“ braucht nur das Teilsystem „Gas“ betrachtet zu werden. Es verhält sich stationär, das heißt, sein Zustand ändert sich nicht mit der Zeit. Die Anwendung von *Gleichung (3.2-1)* liefert die Komponentenbilanz für die Luft im Teilsystem „Gas“:

$$\frac{dN_{Luft}}{dt} = 0 = \dot{N}_{Luft,ein} - \dot{N}_{Luft,aus}. \quad (3.2-26)$$

Die Komponentenbilanz für das Wasser in der Gasphase liefert:

$$\frac{dN_{G,W}}{dt} = 0 = \dot{N}_{Luft,ein} \cdot \underbrace{\tilde{Y}_{ein}}_{=0} - \dot{N}_{Luft,aus} \cdot \tilde{Y}_{aus} + \dot{N}_W \quad (3.2-27)$$

$$\dot{N}_W = \dot{N}_{Luft,aus} \cdot \tilde{Y}_{aus}. \quad (3.2-28)$$

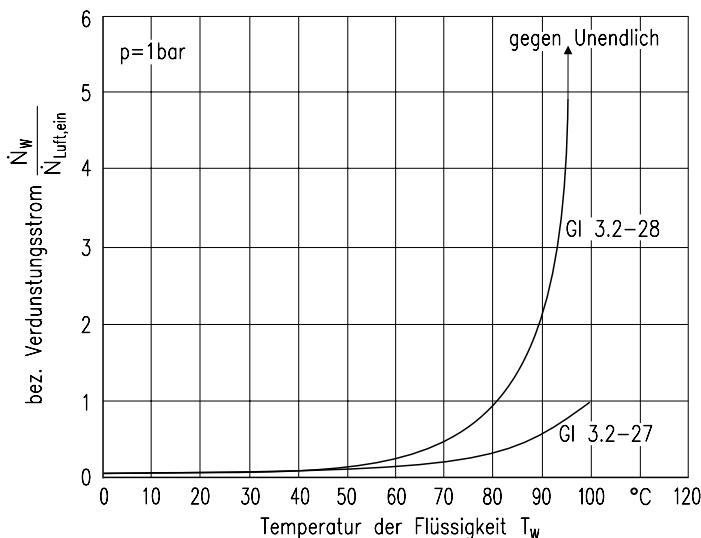


Abb. 3.2-8: Verdunstungsstrom bei isothermer Verdunstung in Abhängigkeit von der Temperatur der Flüssigkeit.

Bei Temperaturen deutlich unterhalb der Siedetemperatur des Wassers ($T_W < 50^\circ\text{C}$) bei dem vorgegebenen Druck gilt

$$\frac{\dot{N}_W}{\dot{N}_{Luft,ein}} = \tilde{Y}_{aus} \approx \tilde{y}_{aus} = \frac{p_W}{p}. \quad (3.2-29)$$

Da vollständige Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt wurde, und da es sich bei der Flüssigkeit um einen Reinstoff handelt, ist der Partialdruck p_W gleich dem Dampfdruck $p_W^0(T = T_W)$. Für Temperaturen in der Nähe der Siedetemperatur des Wassers kann die vereinfachte Gleichung (3.2-29) nicht mehr angewendet werden. Stattdessen gilt

$$\frac{\dot{N}_W}{\dot{N}_{Luft,ein}} = \tilde{Y}_{aus} = \frac{\tilde{y}_{aus}}{1 - \tilde{y}_{aus}} = \frac{p_W/p}{1 - p_W/p}. \quad (3.2-30)$$

Die sich ergebende Abhängigkeit der bezogenen Verdunstungsrate $\dot{N}_W/\dot{N}_{Luft,ein}$ zeigt Abb. 3.2-8.

3.2.2.5 Beispiel: Bilanzierung einer Kristallisierungsanlage

Dieses Beispiel macht deutlich, wie der Betriebszustand von komplexeren Anlagen im stationären Zustand durch geeignete systematische Vorgehensweise schnell und übersichtlich durch Bilanzierung ermittelt werden kann. Von besonderem Vorteil ist hier und bei allen ähnlichen Aufgabenstellungen, dass wegen der Linearität des diesen Prozess beschreibenden Gleichungssystems eine analytische, geschlossene Lösung möglich ist. Eine ähnliche Problembehandlung wird in Abschnitt 3.3.3.5 für die Berechnung eines Wärmeaustauschers durchgeführt.

Gegeben sei die in Abb. 3.2-9 gezeigte typische Verschaltung eines Mischelements M mit einem Verdampfungskristallisator K, einer Einheit zur Fest-Flüssigtrennung F sowie einem Teiler T. Der Teiler T dient dazu, die Aufpegelung von Verunreinigungen im System zu begrenzen. Der Zulaufstrom werde im Mischer M mit dem Rücklauf aus dem Teiler T zusammengeführt. Die Ströme sind mit j = 0 bis 7 durchnummeriert. Die Ströme j = 1 bis 7 sind unbekannt und sollen hinsichtlich Betrag und Zusammensetzung ermittelt werden.

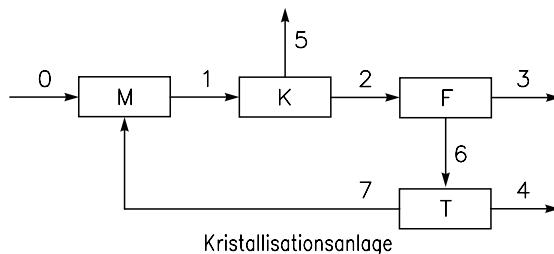


Abb. 3.2-9: Schematische Darstellung einer Kristallisierungsanlage bestehend aus:
M Mischer, K Kristallisator, F Filter und T Teiler;
ein- und austretende Ströme sind:
0 Zulauf, 3 Kristallisat, 4 Ausschleusung und 5 Dampf.

Der Zulaufstrom $j = 0$ habe den Wert \dot{M}_0 und sei ein Gemisch aus den drei Komponenten i, nämlich Salz (1), Verunreinigung (2) und Wasser (3). Die Zusammensetzung des Zulaufstromes ($x_{i,0}$, für $i = 1 \dots 3$) sei gegeben.

Zur Lösung der Aufgabenstellung werden die Komponentenströme

$$\dot{M}_{ij} = \dot{M}_j \cdot x_{ij}$$

betrachtet. Es existieren $3 \times 8 = 24$ Komponentenströme. Die 3 Komponentenströme \dot{M}_{i0} sind gegeben. Somit sind 21 Komponentenströme unbekannt. Folgende 21 unabhängige mathematischen Beziehungen können aufgestellt werden:

- 12 Komponenten-Bilanzen (4 Elemente á 3 Komponenten; Anwendung von *Gleichung (3.2-1)*)

Mischer M: $-\dot{M}_{i0} = -\dot{M}_{i1} + \dot{M}_{i7}$ B1, B2, B3

Kristallisator K: $0 = \dot{M}_{i1} - \dot{M}_{i2} - \dot{M}_{i5}$ B4, B5, B6

Filter F: $0 = \dot{M}_{i2} - \dot{M}_{i3} - \dot{M}_{i6}$ B7, B8, B9

Teiler T: $0 = \dot{M}_{i6} - \dot{M}_{i4} - \dot{M}_{i7}$ B10, B11, B12

- 9 Funktionalitäten (Betriebsgrößen, Randbedingungen, Stoffgrößen, ...)

Diese Funktionalitäten ergeben sich aus dem hier angenommenen Stoff- und Apparateverhalten folgendermaßen.

Zum einen seien sowohl Salz ($i = 1$) wie auch Verunreinigung ($i = 2$) so schwer siezend, dass sie im Kristallisator nicht nennenswert verdampfen.

Kristallisator K: $0 = \dot{M}_{15}$ F1

$0 = \dot{M}_{25}$ F2

Zum anderen sei der Filter ideal wirksam und trenne den entstandenen Feststoff trocken und rein ab.

Filter F: $0 = \dot{M}_{23}$ F3

$0 = \dot{M}_{33}$ F4

Des Weiteren werde im Teiler T ein Anteil $\alpha = \dot{M}_4 / \dot{M}_6$ ausgeschleust. Dieses Ausschleuseverhältnis ist in der Regel ein frei wählbarer Betriebsparameter. Für den Teiler gilt, dass die in ihn ein- und austretenden Ströme in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben ($x_{i6} = x_{i4} = x_{i7}$). Somit ergibt sich:

Teiler T: $0 = \dot{M}_{i4} - \alpha \cdot \dot{M}_{i6}$ F5, F6, F7

Schließlich müssen noch die Salzanteile in den Fluidströmen vor und nach dem Filter ausgewertet werden. Beide Fluidströme seien an Salz gesättigt. Somit weist der Fluidstrom nach dem Filter die Sättigungskonzentration $x_{16} = x^*$ auf. Übli-

cherweise hängt sie von der Temperatur der Lösung und ihrer Zusammensetzung (Verunreinigungsgehalt) ab. Die Kristallisationstemperatur im Verdampfungskristallisator kann durch den Druck im Kristallisator eingestellt werden. Die Salzkonzentration x_{12} im Strom 2 nach dem Kristallisator ist höher als dieser Wert, da er zusätzlich zum gelösten Salz auch Kristallsat enthält. Der Kristallgehalt ist wiederum ein in gewissen Grenzen frei wählbarer Betriebsparameter. Der Wert x_{12} wird also vorgegeben und legt den Feststoffgehalt im Kristallisator fest. Aus $x_{16} = x^*$ und x_{12} lassen sich die beiden noch fehlenden Funktionalitäten folgendermaßen ableiten:

$$\text{Suspension nach K: } x_{12} = \dot{M}_{12}/(\dot{M}_{12} + \dot{M}_{22} + \dot{M}_{32})$$

$$\text{Gesättigte Lösung: } x_{16} = \dot{M}_{16}/(\dot{M}_{16} + \dot{M}_{26} + \dot{M}_{36}) = x^*$$

oder

$$\dot{M}_{16} \cdot \frac{1 - x_{16}}{x_{16}} = \dot{M}_{26} + \dot{M}_{36}$$

$$\dot{M}_{12} \cdot \frac{1 - x_{12}}{x_{12}} = \dot{M}_{22} + \dot{M}_{32}$$

Subtraktion beider Gleichungen ergibt unter Beachtung von F3 und F4

$$0 = \dot{M}_{16} \cdot \frac{1 - x_{16}}{x_{16}} - \dot{M}_{12} \cdot \frac{1 - x_{12}}{x_{12}} \quad \text{F8}$$

Eine der beiden obigen Gleichungen stellt die fehlende Funktionalität F9 dar, zum Beispiel

$$\dot{M}_{36} = \dot{M}_{16} \cdot \frac{1 - x_{16}}{x_{16}} - \dot{M}_{26} \quad \text{F9}$$

Aus diesen 21 Gleichungen B1 bis B12 und F1 bis F9 lassen sich nun lineare Gleichungssysteme für jede der drei Komponenten aufstellen. Diese drei Gleichungssysteme haben die Form

$$\mathbf{A}_i \vec{\dot{M}}_i = \vec{F}_i \quad (3.2-31)$$

und werden nach $\vec{\dot{M}}_i$ aufgelöst, indem man beide Seiten der Matrizegleichung mit der inversen Matrix \mathbf{A}_i^{-1} erweitert. Da $\mathbf{A}_i^{-1} \mathbf{A}_i = \mathbf{E}$, die Einheitsmatrix ist, erhält man durch diese Erweiterung den Vektor der gesuchten Komponentenströme

$$\dot{\vec{M}}_i = \mathbf{A}_i^{-1} \dot{\vec{F}}_i. \quad (3.2-32)$$

Sowohl die Invertierung einer Matrix wie auch die Multiplikation einer (invertierbaren) Matrix mit einem Vektor werden vorzugsweise numerisch durchgeführt. Die notwendige Inversion der Matrix \mathbf{A} kann beispielsweise mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel durch Aufruf der Matrixformel *MINV* leicht vorgenommen werden. Die Multiplikation von \mathbf{A}^{-1} mit $\dot{\vec{F}}$ wird mit der Matrixformel *MMULT* erreicht.

$$\mathbf{A}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & -\frac{1-x_{12}x_{16}}{1-x_{16}x_{12}} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \dot{\vec{M}}_1 = \begin{bmatrix} \dot{M}_{11} \\ \dot{M}_{12} \\ \dot{M}_{13} \\ \dot{M}_{14} \\ \dot{M}_{15} \\ \dot{M}_{16} \\ \dot{M}_{17} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \dot{\vec{F}}_1 = \begin{bmatrix} -\dot{M}_{10} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

In Matrix \mathbf{A}_1 entsprechen die Spalten den Strömen j . Die Zeilen enthalten der Reihe nach die Koeffizienten der Komponentenströme \dot{M}_{1j} in den linearen Gleichungen B1, B4, B7, B10 und F1, F5 und F8. Der Vektor $\dot{\vec{M}}_1$ enthält die unbekannten Komponentenströme \dot{M}_{1j} . Der Vektor $\dot{\vec{F}}_1$ enthält den in Bilanz B1 benötigten zulaufenden Komponentenstrom. Eine ähnliche Darstellung ergibt sich für die Verunreinigungskomponente ($i = 2$):

$$\mathbf{A}_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\alpha & 0 \end{bmatrix}, \quad \dot{\vec{M}}_2 = \begin{bmatrix} \dot{M}_{21} \\ \dot{M}_{22} \\ \dot{M}_{23} \\ \dot{M}_{24} \\ \dot{M}_{25} \\ \dot{M}_{26} \\ \dot{M}_{27} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \dot{\vec{F}}_2 = \begin{bmatrix} -\dot{M}_{20} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Die Koeffizienten in \mathbf{A}_2 folgen zeilenweise aus den Gleichungen B2, B5, B8, B11 und F2, F3 und F6. Der Vektor $\dot{\vec{M}}_2$ enthält die unbekannten Komponentenströme \dot{M}_{2j} . Der Vektor $\dot{\vec{F}}_2$ enthält den in Bilanz B2 benötigten zulaufenden Komponentenstrom \dot{M}_{20} . Für das Lösungsmittel Wasser ($i = 3$) folgt:

$$\mathbf{A}_3 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \dot{\mathbf{M}}_3 = \begin{bmatrix} \dot{M}_{31} \\ \dot{M}_{32} \\ \dot{M}_{33} \\ \dot{M}_{34} \\ \dot{M}_{35} \\ \dot{M}_{36} \\ \dot{M}_{37} \end{bmatrix} \text{ und } \dot{\mathbf{F}}_3 = \begin{bmatrix} -\dot{M}_{30} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{M}_{16} \frac{1-x_{16}}{x_{16}} - \dot{M}_{26} \end{bmatrix}$$

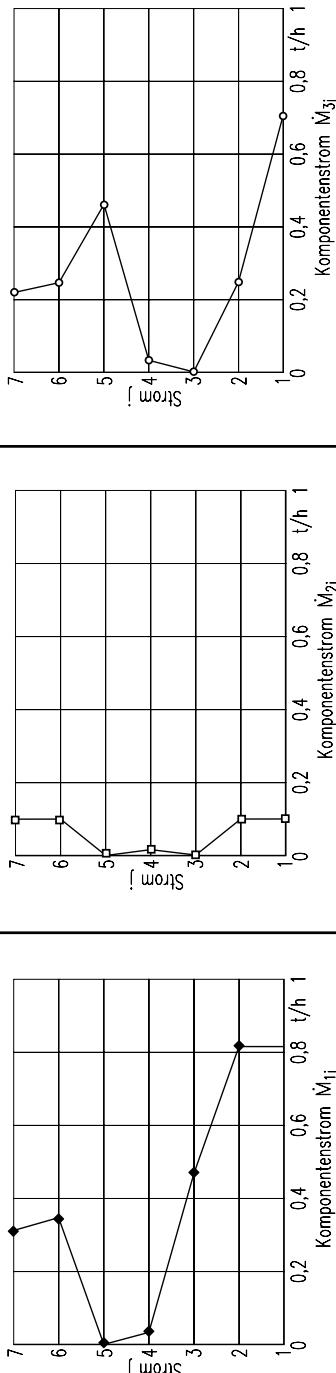
Hier folgen die Koeffizienten in \mathbf{A}_3 zeilenweise aus den Gleichungen B3, B6, B9, B12 und F4, F7, und F9. Der Vektor $\dot{\mathbf{M}}_3$ enthält wiederum die unbekannten Komponentenströme. Der Vektor $\dot{\mathbf{F}}_3$ enthält den zulaufenden Wasserstrom \dot{M}_{30} sowie die rechte Seite von Gleichung F9. Dieser Ausdruck kann erst ausgewertet werden, wenn die Komponentenströme \dot{M}_{16} und \dot{M}_{26} bereits errechnet sind. Das Gleichungssystem für Komponente 3 kann hier also erst nach der Lösung der Gleichungssysteme für $i = 2$ und $i = 3$ gelöst werden.

Tabelle 3.2-1 zeigt ein ausgeführtes Beispiel. Für dieses Beispiel wurde angenommen, dass in die Kristallisationsanlage eine wässrige Feedlösung (1 t/h) eintritt, die 50 Mass.-% eines Salzes und 1 Mass.-% einer Verunreinigung enthält. Die Löslichkeit des Salzes x^* betrage 0,5 ($\equiv x_{16}$). Der Salzgehalt x_{12} nach dem Kristallisator betrage 0,7. Der daraus resultierende Feststoffanteil von 20 Mass.-% wird im Filter F abgetrennt. Als Ausschleuseverhältnis wird $\alpha = 0,1$ vorgegeben. Wie aus Tabelle 3.2-1 entnommen werden kann, hat der Feedstrom im gegebenen Beispiel einen Verunreinigungsgehalt von nur 1 Mass.-%. Trotz des – mit einem α -Wert von 0,1 – vorgesehenen Ausschleustroms pegelt sich die Verunreinigung im System auf fast 15 Massen-% auf (s. Tabelle 3.2-2). Dies kann verheerende Folgen für die Qualität des Kristallisates haben.

Mit diesem Beispiel wird eine Vorgehensweise zur Berechnung einer komplexen Verschaltung mehrerer Elemente gezeigt, die sich auf viele Anwendungen sinnvoll übertragen lässt. Sie eignet sich zur Erstellung robuster und übersichtlicher Berechnungsprogramme, da sie ohne Iterationen auskommt und geschlossene Lösungen liefert. Es lassen sich nicht nur, wie hier gezeigt, Komponentenströme berechnen, sondern die Vorgehensweise eignet sich auch für andere Arten von komplexen Berechnungen, bei denen das Problem auf ein lineares Gleichungssystem zurückgeführt werden kann. Komplexe Wärmeübertrager oder Wärmeübertrager-Netzwerke sind ein typisches Anwendungsfeld. Bei nicht-linearen Gleichungssystemen kann die hier gezeigte Vorgehensweise in größere Programmstrukturen eingebunden werden und dort Teil einer iterativen Berechnung sein. Dies ist zum Beispiel

Tabelle 3.2-1: Beispiel-Rechnung mit: $\alpha = 0,1$ (Ausschleuseverhältnis); $x_{12}=0,7$ (Salzgehalt in Strom 2); $x_{16}=0,5$ (Salzgehalt in Strom 6).

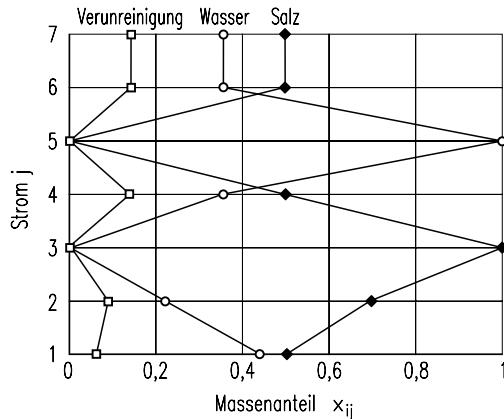
Komponentenbilanz für i=1 (Salz)							Komponentenbil. für i=2 (Vernureinigung)							Komponentenbilanz für i=3 (Wasser)											
\mathbf{A}_1	1	2	3	4	5	6	7	$\dot{\mathbf{F}}_1 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_2	1	2	3	4	5	6	7	$\dot{\mathbf{F}}_2 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_3	1	2	3	4	5	6	7
B1	-1	0	0	0	0	1	-0,5		B1	-1	0	0	0	0	1	-0,01		B1	-1	0	0	0	0	1	-0,49
B2	1	-1	0	0	-1	0	0		B2	1	-1	0	0	-1	0	0		B2	1	-1	0	0	-1	0	0
B3	0	1	-1	0	0	-1	0		B3	0	1	-1	0	0	-1	0		B3	0	1	-1	0	0	-1	0
B4	0	0	0	-1	0	1	-1		B4	0	0	-1	0	1	-1	0		B4	0	0	0	1	0	-1	0
F1	0	0	0	0	1	0	0		F2	0	0	0	0	1	0	0		F4	0	0	1	0	0	0	0,00
F5	0	0	0	1	0	-0,1	0		F3	0	0	1	0	0	0	0		F7	0	0	0	1	0	-0,1	0
F6	0	0	0	1	0	0	0		F6	0	0	1	0	-0,1	0	0		F9	0	0	0	0	1	0	0,248
F8	0	-0,42	0	0	0	1	0																		
\mathbf{A}_1^{-1}								$\dot{\mathbf{M}}_1 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_2^{-1}								$\dot{\mathbf{M}}_2 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_3^{-1}						$\dot{\mathbf{M}}_3 \left[\frac{t}{h} \right]$	
	-1,62	-0,62	0	-1,62	-0,62	-1,62	1,46			-10	-9	-9	-10	-9	-9	-10			-1	0	0	-1	0	-1	0,9
	-1,62	-1,62	0	-1,62	-1,62	-1,62	1,46	0,81		-10	-10	-9	-10	-9	-9	-10	0,100		0	0	1	0	1	0	0,249
	-0,93	-0,93	-1	-0,93	-0,93	-0,93	0,93	0,16		0	0	0	0	1	0	0	0,100		0	0	0	0	0	0	0,000
	-0,06	-0,06	0	-0,06	-0,06	-0,06	0,93	0,16		-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0,010		0	0	0	0	1	0,1	0,025
	0	0	0	0	1	0	0	0,00		0	0	0	0	1	0	0	0,000		-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,465
	-0,69	-0,69	0	-0,69	-0,69	-0,69	1,62	0,35		-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	0,100		0	0	0	0	0	0	0,249
	-0,62	-0,62	0	-1,62	-0,62	-1,62	1,46	0,31		-9	-9	-9	-10	-9	-9	-10	0,090		0	0	0	-1	0	-1	0,9
																								0,224	
\mathbf{A}_1^{-1}								$\dot{\mathbf{M}}_1 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_2^{-1}								$\dot{\mathbf{M}}_2 \left[\frac{t}{h} \right]$	\mathbf{A}_3^{-1}						$\dot{\mathbf{M}}_3 \left[\frac{t}{h} \right]$	
	7	6	5	4	3	2	1			7	6	5	4	3	2	1			7	6	5	4	3	2	1
	Komponentenstrom \dot{M}_{1j}	0,2	0,4	0,6	0,8	t/h	1	Komponentenstrom \dot{M}_{2j}	0,2	0,4	0,6	0,8	t/h	1	Komponentenstrom \dot{M}_{3j}	0,2	0,4	0,6	0,8	t/h	1				



bei der Berechnung von komplexen Kolonnen nach Thiele und Gaddes der Fall. Die hier aufgeführten Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten werden dort um Energiebilanzen erweitert. Der komplette Gleichungssatz wird als „MESH-Gleichungen“ (**M**ass, **E**quilibrium, **S**ummation, **H**eat) bezeichnet.

Tabelle 3.2-2: Berechnete Ströme \dot{M}_1 bis \dot{M}_7 und ihre Zusammensetzungen für $\alpha = 0,1$, $x_{12} = 0,7$ und $x_{13} = 0,5$.

j	\dot{M}_j	t/h	Salz	Verunreinigung	Wasser
			x_{1j}	x_{2j}	x_{3j}
1	1,628	t/h	0,500	0,061	0,439
2	1,163	t/h	0,700	0,086	0,214
3	0,465	t/h	1	0	0
4	0,070	t/h	0,500	0,143	0,357
5	0,465	t/h	0	0	1
6	0,698	t/h	0,500	0,143	0,357
7	0,628	t/h	0,500	0,143	0,357



3.3 Wärme- und Stoffübertragung

3.3.1 Kinetische Ansätze

Die mit *Gleichung (3.2-1)* gezeigte allgemeine Formulierung der Bilanzierung einer Erhaltungsgröße eines Systems enthält mit $\sum \dot{Z}_{ein}$ und $\sum \dot{Z}_{aus}$ zwei Terme, die in den 5 vorliegenden Beispielen durch makroskopische Strömungen (Ein- und Auslasströme) oder durch eine am System verrichtete mechanische Leistung in

Erscheinung traten. Im nun Folgenden sollen darüber hinaus Strömungen betrachtet werden, die auf molekulare Ausgleichsvorgänge und auf Strahlung zurückzuführen sind. Die hier interessierenden Ausgleichsvorgänge sind

- Wärmeleitung und
- Diffusion.

Energieströme, die durch den Austausch von elektromagnetischer Strahlung begründet sind, werden in Richtung abnehmender Wellenlänge als

- Mikrowellen- und Hochfrequenzstrahlung
- Wärmestrahlung
- Sichtbares- und UV- Licht
- Röntgenstrahlung oder
- γ -Strahlung

bezeichnet.

Die grundlegenden Ansätze zur Beschreibung der Kinetik der molekularen Austauschvorgänge stammen von Fourier (1768-1830) für den einem System senkrecht durch eine Fläche mittels Wärmeleitung zu- oder abgeföhrten Wärmestrom

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{ds} \quad (3.3-1)$$

und von Fick (1829-1901) für den einem System senkrecht durch eine Fläche mittels Diffusion zugeführten oder entzogenen Komponentenstrom

$$\dot{J}_i = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{dc_i}{ds} \quad (3.3-2)$$

oder

$$\tilde{\dot{J}}_i = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{d\tilde{c}_i}{ds}. \quad (3.3-3)$$

Da Diffusionsströme selbst eine Konvektion auslösen können, müssen diese ggf. zur Berechnung des Stoffstromes an Komponente i berücksichtigt werden. Der Stoffstrom \dot{M} oder \dot{N} setzt sich dann additiv aus den Diffusionsströmen \dot{J} oder $\tilde{\dot{J}}_i$ und dem Konvektionsstrom \dot{K} oder $\tilde{\dot{K}}_i$ zusammen.

$$\dot{M}_i = \dot{J}_i + \dot{K}_i = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{dc_i}{ds} + \dot{M}_{ges} \cdot x_i \quad (3.3-4)$$

oder

$$\dot{N}_i = \tilde{J}_i + \tilde{K}_i = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{d\tilde{c}_i}{ds} + \dot{N}_{ges} \cdot \tilde{x}_i. \quad (3.3-5)$$

Im Falle der Wärmeübertragung gibt es weiterhin einen durch Strahlungsaustausch zwischen den Komponenten 1 und 2 begründeten Wärmestrom:

$$\dot{Q}_{12} = c_{12}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varphi_{12}) \cdot A_1 \cdot C_s \cdot (T_1^4 - T_2^4). \quad (3.3-6)$$

Die Strahlungsaustauschzahl c_{12} hängt von den Emissionsverhältnissen ε_1 und ε_2 der beteiligten Körper, der Einstrahlzahl φ_{12} , der Strahlungsfläche A_1 des Körpers 1, der Stefan-Boltzmann-Konstanten $C_s = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ und der Differenz der 4. Potenz der absoluten Temperaturen T_1 und T_2 der beteiligten Körper ab.

Auch im Falle des Stoffstromes gibt es neben dem Ansatz von Fick noch einen weiteren, in der Verfahrenstechnik bedeutsamen Ansatz, und zwar den von Knudsen (1871-1949):

$$\dot{N}_i = \frac{1}{4} \cdot A \cdot w_i \cdot \Delta\tilde{c}_i. \quad (3.3-7)$$

Dieser Ansatz, bei dem nur die Molekülgeschwindigkeit w_i und eine Konzentrationsdifferenz zu berücksichtigen sind, kommt dann zur Anwendung, wenn die freie Weglänge der Moleküle größer ist als die zurückzulegende Strecke, wenn also der Stofftransport entweder in kleinen Poren oder bei niedrigen Drücken stattfindet, vergl. Kap.2.

Für praktische Anwendungen ist die Handhabung der oben aufgeführten Gleichungen oft zu aufwändig. Stattdessen führt man Wärme- bzw. Stoffübertragungskoeffizienten α und β ein, mit deren Hilfe Wärme- und Stoffströme mittels der treibenden Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen bestimmt werden können:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.3-8)$$

$$\dot{M}_i = \beta_i \cdot A \cdot \Delta c_i, \text{ bzw. } \dot{N}_i = \beta_i \cdot A \cdot \Delta\tilde{c}_i. \quad (3.3-9)$$

Zur Reduzierung der auf α und β wirkenden Einflussgrößen schreibt man diese meist dimensionslos. Für die Wärmeübertragung verwendet man die Nusselt-Zahl

$$Nu \equiv \frac{\alpha \cdot L}{\lambda}. \quad (3.3-10)$$

Analog verwendet man für die Stoffübertragung die Sherwood-Zahl :

$$Sh \equiv \frac{\beta \cdot L}{D}. \quad (3.3-11)$$

Wie später eingehender gezeigt wird, ergeben sich im Falle von strömenden Medien häufig folgende Abhängigkeiten

$$Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad \text{bzw.} \quad Sh = C \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (3.3-12)$$

mit

$$Re = \frac{w \cdot L \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Reynolds-Zahl} \quad (3.3-13)$$

$$Pr = \frac{\eta \cdot c}{\lambda} \quad \text{Prandtl-Zahl} \quad (3.3-14)$$

$$Sc = \frac{\eta}{D \cdot \rho} \quad \text{Schmidt-Zahl.} \quad (3.3-15)$$

Damit ist grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, Wärmeübergangskoeffizienten α aus Stoffübergangskoeffizienten β und umgekehrt zu berechnen, sofern die Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung gültig ist. Es ist nun naheliegend, analoge Potenzansätze für die Wärme- und Stoffübertragung durcheinander zu teilen, so dass man das Verhältnis α/β z. B. mit dem Rohrdurchmesser d erhält:

$$Nu \equiv \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = C_1 \cdot \left(\frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \right)^m \cdot \left(\frac{\eta \cdot c}{\lambda} \right)^n \quad \text{und} \quad (3.3-16)$$

$$Sh \equiv \frac{\beta \cdot d}{D} = C_1 \cdot \left(\frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \right)^m \cdot \left(\frac{\eta}{\rho \cdot D} \right)^n. \quad (3.3-17)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\lambda}{D} \cdot \left(\frac{D \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \right)^n. \quad (3.3-18)$$

Die Kennzahl $\lambda/(\rho \cdot c \cdot D)$ wird als Lewis-Zahl Le bezeichnet. Die letzte Gleichung lässt sich wie folgt umschreiben:

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \rho \cdot c} = Le^{1-n}. \quad (3.3-19)$$

Der Ausdruck $\alpha/(\beta \cdot \rho \cdot c)$ heißt Lewisscher Koeffizient.

In Tabelle 3.3-1 sind Lewiszahlen für einige Stoffsysteme angegeben. Das System Wasserdampf in Luft spielt in der Kühlurm-, Trocknungs- und Klimatechnik eine große Rolle. Hierfür sind sowohl die Lewis-Zahl wie auch der Lewissche Koeffizient angenähert Eins.

Tabelle 3.3-1: Werte der Lewis-Zahl ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) (1 bar).

		Le
Wasserdampf	} in Luft	0,937
CO_2		1,30
Benzol		2,48
Wasserdampf	} in H_2	1,98
CO_2		2,47
Benzol		4,65

Der von der Strömungsart abhängige Exponent n ist in Tabelle 3.3-2 angegeben. In der Trocknungstechnik spielt der Fall eine große Rolle, dass das Trocknungsmittel turbulent strömt und am festen Trocknungsgut eine laminare Grenzschicht vorliegt. Hierfür gilt der Exponent $n = 1/3$ der Prandtl- bzw. der Schmidt-Zahl, also

$$\alpha = \beta \cdot \rho \cdot c \cdot \left(\frac{\lambda}{\rho \cdot c \cdot D} \right)^{2/3}. \quad (3.3-20)$$

Wird z. B. beim Trocknen die übertragene Wärmemenge dazu verwendet, Feuchtigkeit zu verdunsten, so liegt ein gekoppelter Wärme- und Stoffübergang vor (s. Beispiel in Abschnitt 3.3.3.4).

Tabelle 3.3-2: Exponent n der Lewis-Zahl in Abhängigkeit vom Strömungszustand.

Strömungsart	Exponent n	$\frac{\alpha}{\beta}$
rein laminar	0	$c_p \cdot \rho \cdot Le$
turbulent mit laminarer Grenzschicht	1/3	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{2/3}$
Anlaufvorgang in reibungsfreier Strömung	1/2	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{1/2}$
turbulente Strömung	experimentell 0,42	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{0,58}$
reibungsfreie Strömung ($Re \rightarrow \infty$)	1	$c_p \cdot \rho$

In solchen Fällen ist es möglich, den Wärmetübergangskoeffizienten α mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten β aufgrund der übergehenden Stoffmenge zu berechnen. Beim Trocknen ist es z. B. einfacher, die verdunstete Flüssigkeitsmenge gravimetrisch zu bestimmen als die übergegangene Wärmemenge zu messen.

Im folgenden Abschnitt 3.3.2 werden Beziehungen und Zusammenhänge gegeben, mit denen für einige, in der Thermischen Verfahrenstechnik bedeutsame Fälle, Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten bestimmt werden können.

Eine verlässliche Literaturquelle für Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten stellt der VDI-Wärmeatlas dar.

3.3.2 Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten

Im Folgenden werden der Übersichtlichkeit halber nur Beziehungen für α -Werte oder Nu -Zahlen gegeben. Mit Hilfe von *Gleichung (3.3-19)* können daraus β -Werte abgeleitet werden. Aus Nu -Beziehungen können Sh -Beziehungen gewonnen werden, indem die Prandtl-Zahl Pr durch die Schmidt-Zahl Sc ersetzt wird.

3.3.2.1 Wärme- und Stoffübertragung bei erzwungener Konvektion

Strömt ein Fluid mit der Geschwindigkeit w über eine Platte, bilden sich im Falle der Wärmeübertragung eine Strömungs- und eine Temperaturgrenzschicht aus, im Falle der Stoffübertragung eine Strömungs- und eine Konzentrationsgrenzschicht. Solange die mit der Lauflänge L gebildete Reynolds-Zahl $Re = w \cdot L \cdot \rho / \eta$ kleiner als 10^6 ist, wird die Platte laminar überströmt.

Die Lösung des Gleichungssystems aus den Erhaltungssätzen für Energie, Impuls und Masse für die längs angeströmte Platte mit der Länge L bei konstanter Wandtemperatur liefert für die Wärmeübertragung (Pohlhausen 1921):

$$Nu_L = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} = 0,664 \cdot \left(\frac{w \cdot L \cdot \rho}{\eta} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\eta \cdot c}{\lambda} \right)^{1/3}. \quad (3.3-21)$$

Wird nicht eine Platte überströmt, sondern ein Rohr durchströmt, ist es zweckmäßig, die Nusselt-Zahl sowie die Reynolds-Zahl mit dem Rohrdurchmesser d als kennzeichnender Länge zu bilden:

$$\text{Nusselt-Zahl } Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad (3.3-22)$$

$$\text{Reynolds-Zahl } Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}. \quad (3.3-23)$$

Handelt es sich um eine Strömung, die weder hydrodynamisch noch bezüglich des Temperaturprofils ausgebildet ist, gilt bei kleinen Viskositätsunterschieden in Wandnähe (Stephan 1959)

$$Nu = 3,66 + \frac{0,0667 \cdot (Re \cdot Pr \cdot d/L)^{1,33}}{1 + 0,1 \cdot Pr \cdot (Re \cdot d/L)^{0,83}}. \quad (3.3-24)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich für das sehr lange und das sehr kurze Rohr. Beim langen Rohr ($d/L \rightarrow 0$) sind die Profile der Geschwindigkeit, der Temperatur bzw. der Konzentration voll ausgebildet. Man erhält

$$Nu = 3,66. \quad (3.3-25)$$

Ist das Rohr dagegen sehr kurz ($d/L \rightarrow \infty$), so ergibt sich mit einer geringfügigen Änderung der Zahlenwerte:

$$Nu = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}. \quad (3.3-26)$$

Diese Beziehung entspricht der Gleichung für die laminar überströmte Platte.

Wenn die Rohrströmung hydrodynamisch ausgebildet ist, sich das Temperatur- bzw. das Konzentrationsprofil aber erst ausbilden muss, ergeben sich für das sehr kurze Rohr kleinere Übergangskoeffizienten nach der folgenden Gleichung (Stephan 1959; Hausen 1943):

$$Nu = 1,62 \cdot (Re \cdot Pr \cdot d/L)^{1/2}. \quad (3.3-27)$$

Der Wärmeübergang hängt von der Größe $Re \cdot Pr \cdot d/L = Pe \cdot d/L$ ab, welche die kinematische Viskosität nicht mehr enthält. Das Produkt $Re \cdot Pr$ wird Peclet-Zahl genannt und die Größe $Re \cdot Pr \cdot d/L$ als Einlaufkennzahl bezeichnet.

In Abb. 3.3-1 ist die Nusselt-Zahl abhängig vom Produkt $Re \cdot Pr \cdot d/L$ bzw. $Re \cdot Sc \cdot d/L$ dargestellt. Die größten Übergangskoeffizienten lassen sich bei reibungsfreien Fluiden ($\nu = 0$ oder $Pr = Sc = 0$) erzielen. Im Falle der ausgebildeten laminaren Strömung hängen die Übertragungskoeffizienten α und β nur vom Rohrdurchmesser und von Stoffeigenschaften ab. Ist die Strömung nicht ausgebildet, steigt der Wärmeübergang mit der Strömungsgeschwindigkeit und dem Verhältnis d/L an.

Wenn eine bestimmte Reynolds-Zahl überschritten wird, tritt ein Umschlag in die turbulente Strömung auf. Der Wärmeübertragungskoeffizient ist dann größer als

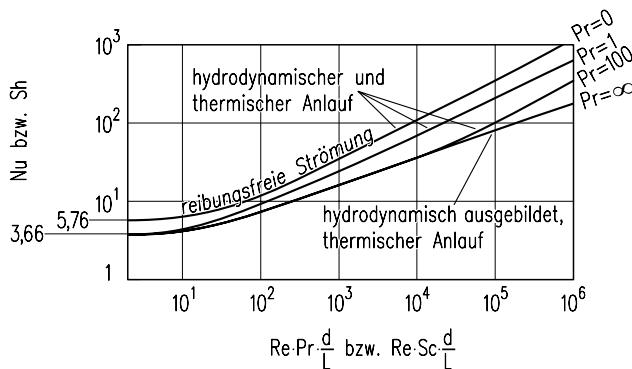


Abb. 3.3-1: Nusselt- und Sherwood-Zahl abhängig von der Einlaufkennzahl $Re \cdot Pr \cdot d/L$ bzw. $Re \cdot Sc \cdot d/L$ für verschiedene Strömungsformen.

bei laminarer Strömung und lässt sich aus folgenden empirischen Beziehungen berechnen.

Turbulent überströmte Platte ($Re_L = w \cdot L \cdot \rho / \eta > 10^6$) (VDI-Wärmeatlas):

$$Nu = 0,05 \cdot Re_L^{0,78} \cdot Pr^{0,42}. \quad (3.3-28)$$

Turbulent durchströmtes Rohr ($Re_L = w \cdot d \cdot \rho / \eta > 2300$) (Hausen 1959):

$$Nu = 0,037 \cdot (Re^{3/4} - 180) \cdot Pr^{0,42} \cdot \left[1 + \left(\frac{d}{L} \right)^{2/3} \right]. \quad (3.3-29)$$

Die hier mitgeteilten Gleichungen für die überströmte Platte sind für Körper von fast beliebiger Form gültig, wenn als kennzeichnende Länge der mittlere Weg eines Fluidelementes der Strömung längs des umströmten Körpers verwendet wird (Krischer und Kast 1978; Kast et al. 1974). Danach sind bei Partikeln die Reynolds- sowie die Nusselt-Zahl mit dem Partikeldurchmesser d_p zu bilden.

3.3.2.2 Wärme- und Stoffübertragung in Partikelsystemen

Durchströmte Partikelsysteme treten in verschiedenen verfahrenstechnischen Apparaten auf. Beim Trocknen wird Wärme auf zu trocknende feste Partikel übertragen, wobei vielfach ein Fest- oder Fließbett zum Einsatz kommt. In Kristallisatoren geht der auskristallisierende Stoff auf die Partikel über, wobei die Kristallisationswärme zu- oder abzuführen ist. In vielen Apparaten für die Destillation, Absorption und Flüssig/flüssig-Extraktion existieren fluide disperse Zweiphasensysteme, in welchen sich fluide Partikel wie Blasen und Tropfen durch die kontinu-

ierliche Phase bewegen. In all diesen Fällen müssen zur Auslegung der Apparate die Übergangskoeffizienten in der kontinuierlichen und in der dispersen Phase bekannt sein.

Im Folgenden wird für feste Partikelsysteme gezeigt, wie sich Gleichungen der Wärme- und Stoffübertragung für die Rohrströmung auf solche Systeme übertragen lassen. In Abb. 3.3-2 ist ein Partikelsystem mit dem Partikeldurchmesser d_p und der Überströmlänge $L' = d_p$ dargestellt. Es wird angenommen, dass es sich hier um ein Fest- oder Fließbett handelt, welches von einem Fluid mit der Volumenstromdichte \dot{v}_c durchströmt wird.

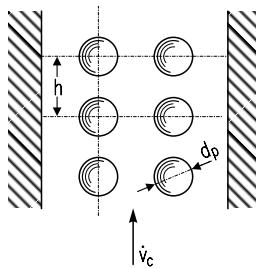


Abb. 3.3-2: Kennzeichnende Größen in einem Partikelsystem.

Zahlreiche Versuche, insbesondere aus dem Gebiet der Trocknungstechnik, haben ergeben, dass die Verwendung eines bestimmten hydraulischen Durchmessers zweckmäßig ist (Krischer und Kast 1978; Kast et al. 1974):

$$d_h^* = d_h \cdot \frac{L'}{h} \quad (3.3-30)$$

Der hydraulische Durchmesser d_h wurde in Kap. 2 definiert. Bezeichnet man mit h den mittleren Abstand der Partikel in Strömungsrichtung, so gilt für regellose Systeme mit dem Partikelvolumen V_P :

$$h = \sqrt[3]{\frac{V_P}{\varepsilon_d}} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot \varepsilon_d}} \cdot d_p \quad (3.3-31)$$

Der auf die Anströmlänge bezogene hydraulische Durchmesser ist dann nur eine Funktion der Volumenanteile der dispersen und der kontinuierlichen Phase:

$$\frac{d_h^*}{L'} = \sqrt[3]{\frac{16 \cdot \varepsilon_c^3}{9 \cdot \pi \cdot \varepsilon_d^2}} \quad \text{oder} \quad d_h^* = \sqrt[3]{\frac{16 \cdot \varepsilon_c^3}{9 \cdot \pi \cdot \varepsilon_d^2}} \cdot d_p \quad (3.3-32)$$

Die Relativgeschwindigkeit zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase entscheidet über die Größe der Übergangskoeffizienten. Diese Relativgeschwindigkeit beträgt $w_{rel} = \dot{v}_c / \varepsilon_c$. Außerdem wird als kennzeichnende Länge der hydraulische Durchmesser benutzt. Folgende Kennzahlen werden für Partikelsysteme eingeführt:

$$Nu_{d_h^*} = \frac{\alpha \cdot d_h^*}{\lambda} \quad (3.3-33)$$

$$Pe_{d_h^*} = Re_{d_h^*} \cdot Pr = \frac{\dot{v}_c \cdot d_h^* \cdot \rho \cdot c}{\varepsilon_c \cdot \lambda} \quad (3.3-34)$$

$$Re_{d_h^*} = \frac{\dot{v}_c \cdot d_h^* \cdot \rho}{\varepsilon_c \cdot \eta}. \quad (3.3-35)$$

Die Gleichungen für die Wärme- und Stoffübertragung bei der Rohrströmung lassen sich auf Partikelsysteme anwenden lassen, wenn zu dem für das Partikelsystem gegebenem Verhältnis $d_h^*/(L')$ ein entsprechender Parameter für die Rohrströmung bekannt ist (Schlünder 1972; Krischer und Kast 1978; Kast et al. 1974).

Die Abb. 3.3-3 zeigt dieses Parameter-Zuordnungs-Diagramm, welches auf der Basis zahlreicher Versuche aus dem Gebiet der Trocknungstechnik erstellt wurde. Das Verhältnis $d_h^*/(L')$ eines Partikelsystems ist abhängig vom Verhältnis $(d/L)_R$ des Durchmessers zur Länge des Rohres dargestellt. Damit lassen sich nun die Gleichungen für die Wärme- und Stoffübertragung bei der Rohrströmung auf Partikelsysteme anwenden. Sind die Volumenanteile für die kontinuierliche und die disperse Phase eines Partikelsystems bekannt, so kann das Verhältnis $d_h^*/(L')$ berechnet und hierzu aus Abb. 3.3-3 das Verhältnis Durchmesser zu Länge der Rohrleitung ermittelt werden.

Diese Berechnungsmethode wurde im wesentlichen für die Wärmeübertragung von Luft ($Pr \approx 0,7$) an zu trocknende Güter entwickelt und ist für Fest- und Fließbetten anwendbar.

Im Falle von fluiden dispersen Zweiphasensystemen sind die Verhältnisse häufig sehr verschieden im Vergleich zu Systemen mit festen Partikeln. Fluide Partikel können sich deformieren, zerteilen und vereinigen. Manchmal tritt eine innere Zirkulation auf.

Verhältnisse wie in festen Partikelsystemen liegen angenähert dann vor, wenn es sich um Tropfen in Gasen (z. B. Sprühschicht auf Kolonnenböden) und um hochviskose Tropfen in einer Flüssigkeit handelt, wobei der Volumenanteil der disper-

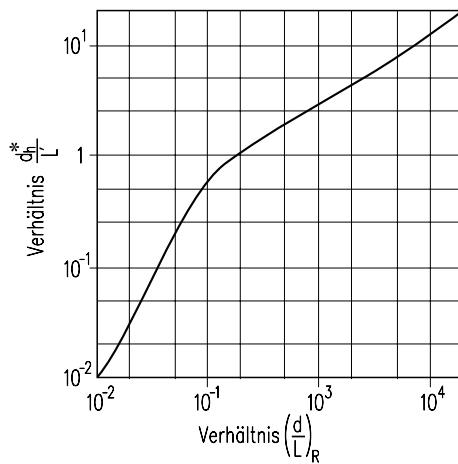


Abb. 3.3-3: Parameterzuordnungsdiagramm. Dieses Diagramm gestattet, Ergebnisse der Wärme- und Stoffübertragung bei der Rohrströmung für Partikelsysteme zu verwenden.

sen Phase klein ist. In solchen Fällen liefert die hier beschriebene Methode brauchbare Richtwerte.

3.3.2.3 Wärme- und Stoffübertragung bei freier Konvektion

Bei der freien Konvektion werden die Strömungsvorgänge durch Dichteunterschiede $\Delta\rho$ ausgelöst, welche bei der Wärmeübertragung durch Temperaturunterschiede und bei der Stoffübertragung durch Konzentrationsunterschiede zustande kommen. Kennzeichnende Länge ist die überströmte Länge, also bei der senkrechten Wand die Wandhöhe, beim waagerechten Zylinder der halbe Zylinderumfang und bei der Kugel der halbe Kugelumfang. Die volumenbezogene Auftriebsenergie aufgrund der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ im Erdschwerefeld wird in Geschwindigkeitsenergie umgewandelt:

$$L \cdot \Delta\rho \cdot g \sim \frac{w^2 \cdot \rho_c}{2}. \quad (3.3-36)$$

Erweitert man beide Ausdrücke mit der Größe $\rho_c \cdot L^2 / \eta_c^2$, so erhält man die für die Strömung bei freier Konvektion maßgebliche Grashof-Zahl:

$$Gr = \frac{L^3 \cdot \rho_c \cdot \Delta\rho \cdot g}{\eta_c^2} \sim \frac{w^2 \cdot L^2 \cdot \rho_c^2}{2 \cdot \eta_c^2} \sim Re^2$$

$$Gr = \frac{L^3 \cdot \rho_c \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot g}{\eta_c^2}. \quad (3.3-37)$$

Hierin ist β und der Ausdehnungskoeffizient des Fluids bei Temperaturänderungen.

Nach der Beziehung oben kann die Grashof-Zahl in die Reynolds-Zahl überführt werden. Empirisch wurde Folgendes ermittelt (Schlünder 1970):

$$Gr = 2,5 \cdot Re^2. \quad (3.3-38)$$

Diese Umrechnung ist notwendig, wenn die freie Konvektion von einer erzwungenen überlagert wird. Hier empfiehlt es sich, eine kombinierte Reynolds-Zahl gemäß folgender Gleichung zu verwenden (VDI-Wärmeatlas):

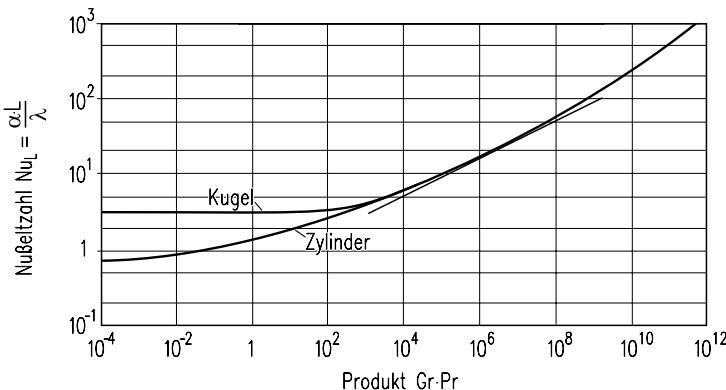


Abb. 3.3-4: Nusselt-Zahl abhängig vom Produkt $Gr \cdot Pr$ für die Kugel und für den Zylinder bei freier Konvektion. Die eingezeichnete Gerade gibt eine theoretische Lösung nach (Schmidt und Beckmann 1930) für eine Prandtl-Zahl von 0,73 an.

$$Re = \sqrt{Re_{erzwungen}^2 + 0,4 \cdot Gr}. \quad (3.3-39)$$

In Abb. 3.3-4 ist die Nusselt-Zahl abhängig von dem Produkt aus Grashof- und Prandtl-Zahl dargestellt. Das Diagramm enthält Mittelkurven für die Kugel und den Zylinder, wie sie sich für kleine Prandtl-Zahlen ergeben ($Pr < 1$). Die Abhängigkeit von der Prandtl-Zahl ist durch dieses Diagramm nicht ausreichend erfasst, vielmehr steigende Nusselt-Zahlen mit der Prandtl-Zahl an. Die Gerade gibt eine Beziehung wieder, welche auf der Basis der Erhaltungssätze für den Fall der laminaren Grenzschicht aufgestellt wurde (Schmidt und Beckmann 1930). Wird das

Produkt aus der Grashof- und Prandtl-Zahl größer als 2×10^9 , wird die Strömung turbulent (Saunders 1936 und 1939).

3.3.2.4 Wärmeübertragung an fluidisierte Systeme

Wie bereits in Kap. 2 ausgeführt, werden die Strömungsvorgänge in Gas- und Flüssigkeitsfließbetten sowie in Blasen- und Tropfensäulen im wesentlichen durch das Produkt $\Delta\rho \cdot g$ bestimmt. Auch in diesem Falle wird Auftriebsenergie in Geschwindigkeitsenergie umgewandelt. Ähnlich wie vorher gezeigt, gelangt man zur Archimedes-Zahl als der die Strömung kennzeichnenden Größe, welche in Kap. 2 bereits vorgestellt wurde. Im Gegensatz zur Grashof-Zahl kommen die Dichteunterschiede nicht durch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede zustande, sondern sind durch unterschiedliche Phasendichten vorgegeben.

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen senkrechten Heiz- und Kühlflächen und einem dispersen System (Gas- und Flüssigkeits-Fließbetten, Blasen- und Tropfensäulen) wurde bereits oft experimentell bestimmt. Häufig tritt bei einer bestimmten Volumenstromdichte \dot{v}_c oder \dot{v}_d der kontinuierlichen bzw. dispersen Phase ein maximaler Wärmeübergangskoeffizient α_{max} auf (Mersmann 1978). Hier werden nur Angaben über diesen Maximalwert gemacht.

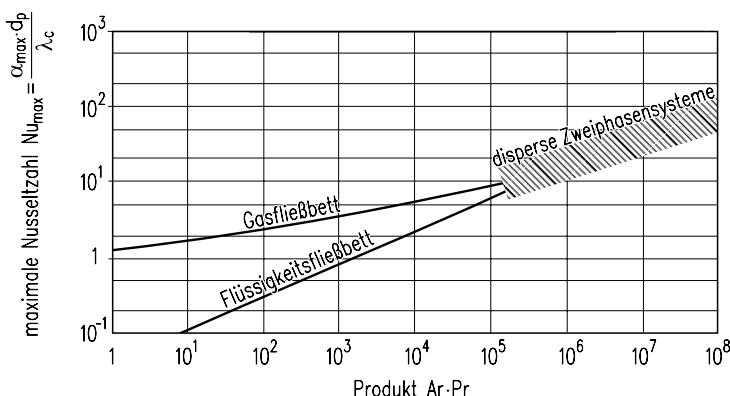


Abb. 3.3-5: Maximale Nusselt-Zahl abhängig vom Produkt $Ar \cdot Pr$ für das Gasfließbett, das Flüssigkeitsfließbett sowie für disperse Zweiphasensysteme (Fließbetten sowie Blasen- und Tropfensäulen).

Zur Darstellung bietet sich ein Diagramm an, in welchem eine mit dem Partikel-durchmesser gebildete Nusselt-Zahl abhängig von dem Produkt aus der Archimedes- und der Prandtl-Zahl dargestellt ist. Die Archimedes-Zahl wird ebenfalls mit dem Partikeldurchmesser gebildet. Aus Abb. 3.3-5 sind einige Ergebnisse zu ersehen. Der schraffierte Bereich gibt Messwerte von Blasen- und Tropfensäulen wie-

der. Hierbei wurde die Prandtl-Zahl der kontinuierlichen Phase in weiten Grenzen variiert. Die Gerade repräsentiert Messergebnisse, welche für homogene Flüssigkeitsfließbetten gefunden wurden, und zwar für Prandtl-Zahlen zwischen 7 und 14000. Schließlich gibt die eingetragene Kurve Messergebnisse für Gas-Fließbetten wieder. In allen Fällen wurden nur die maximalen Wärmeübergangskoeffizienten berücksichtigt. Grundsätzlich hängen die Übergangskoeffizienten von der Belastung an disperser und kontinuierlicher Phase ab. In fluiden dispersen Zweiphasensystemen wird ein Endwert erreicht, während in Fließbetten ein Maximum durchlaufen wird.

3.3.2.5 Instationäre Wärme- und Stoffübertragung

Es gibt eine Reihe von Vorgängen, bei denen sich die Wärme- oder Stoffstromdichte mit der Zeit ändert. Dies gilt z. B. für das Aufheizen und Abkühlen von Stoffen sowie auch für Konzentrationsänderungen bei gestörtem Gleichgewicht. Die Trocknungsgeschwindigkeit nimmt im zweiten Trocknungsabschnitt mit der Zeit ab. Wird ein Adsorbenskorn beladen oder desorbiert, so hängt der Vorgang ebenfalls von der Zeit ab.

Im stationär betriebenen Apparat wird zeitlich stets die gleiche Wärme- oder Stoffmenge übertragen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass auch in allen materiellen Elementen die Ausgleichsvorgänge stationär ablaufen. Wird z. B. eine Blase oder ein Tropfen erzeugt, liegt zunächst an der Phasengrenzfläche ein großes Potentialgefälle vor. Bewegen sich nun die fluiden Partikel durch die Sprudel- oder Sprühschicht, wird das Potentialgefälle eines Fluidelementes mit der Zeit abnehmen.

Für zwei Grenzfälle lassen sich einfache Lösungen angeben. Diese Grenzfälle sind dadurch gekennzeichnet, dass die Fourier-Zahl als dimensionslose Zeit entweder sehr kleine oder sehr große Werte annimmt. Die Fourier-Zahl ist dabei mit einer kennzeichnenden Länge s wie folgt gebildet:

$$Fo = \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c \cdot s^2}. \quad (3.3-40)$$

Handelt es sich um sehr kurze Kontaktzeiten, nimmt die Fourier-Zahl sehr kleine Werte an. Ist die Fourier-Zahl kleiner als 0,1, so ist folgende Lösung für den Wärmeübergangskoeffizienten α eine gute Näherung:

$$Nu_s = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{Fo}} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda \cdot \rho \cdot c}{\tau}}. \quad (3.3-41)$$

Hierbei handelt es sich um einen integralen Übergangskoeffizienten, welcher für die Zeitspanne von der Zeit $t = 0$ bis $t = \tau$ gültig ist. Es gilt:

$$\alpha = \frac{1}{\tau} \cdot \int_0^{\tau} \alpha_t \, dt. \quad (3.3-42)$$

Der Übergangskoeffizient α ist der Wurzel aus der Kontaktzeit umgekehrt proportional.

In vielen Fällen lässt sich die Kontaktzeit bei instationär ablaufenden Vorgängen in verfahrenstechnischen Apparaten abschätzen. Häufig ist sie gleich der Verweilzeit eines Fluidelementes in einer Schicht. In anderen Fällen lässt sie sich auf eine charakteristische Geschwindigkeit und eine kennzeichnende Länge zurückführen.

Handelt es sich um lange Kontaktzeiten und nimmt die Fourier-Zahl größere Werte als 0,3 an, ergeben sich einander stets ähnliche Temperaturverteilungen. Die Wärmestromdichte nimmt dann mit der Zeit exponentiell ab. Für den Wärmestrom an der Oberfläche einer Platte mit der Dicke s und einer zeitlich konstanten Oberflächentemperatur T_O ergibt sich, wenn man den Anfangszustand der Platte mit α indiziert:

$$\dot{q} = 4 \cdot \frac{\lambda}{s} \cdot (T_{\alpha} - T_O) \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot \lambda \cdot t}{\rho \cdot c \cdot s^2}\right). \quad (3.3-43)$$

In diesem Falle ist die Stromdichte auf die Anfangspotentialdifferenz bezogen und hängt von der Fourier-Zahl ab.

In manchen Fällen interessiert die mittlere Temperatur des Körpers, der Wärme abgibt. Die mittlere Temperatur soll mit \bar{T} bezeichnet werden.

Dieser Mittelwert lässt sich wie folgt berechnen

$$\bar{T} - T_O = (T_{\alpha} - T_O) \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot \lambda \cdot t}{\rho \cdot c \cdot s^2}\right). \quad (3.3-44)$$

Bezieht man die Wärmestromdichte

$$\dot{q} = \alpha \cdot (\bar{T} - T_O). \quad (3.3-45)$$

auf diese mittleren Potentialdifferenzen, ist der dimensionslose Übergangskoeffizient bei langen Kontaktzeiten konstant:

$$Nu_s = \frac{\pi^2}{2} \quad (3.3-46)$$

Der instationäre Wärmeübergang in eine oder von einer Platte lässt sich somit durch die Nusselt- und Fourier-Zahl beschreiben. In Abb. 3.3-6 ist die Nusselt-Zahl abhängig vom Reziprokwert der Fourier-Zahl dargestellt. Das Diagramm enthält einmal die hier diskutierten Grenzfälle und gestattet darüber hinaus die Berechnung von Werten, welche durch die Grenzfälle nicht abgedeckt sind.

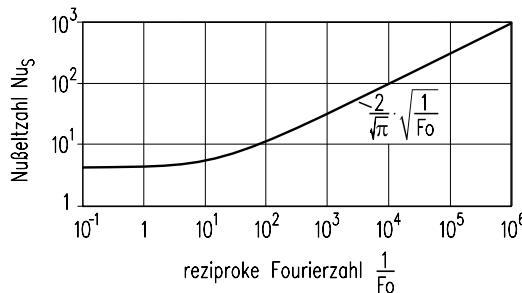


Abb. 3.3-6: Nusselt-Zahl abhängig von der reziproken Fourier-Zahl der Wärmeübertragung bei instationärem Ausgleichsvorgang.

3.3.2.6 Wärmeübergang an kondensierende Dämpfe

Bei der Kondensation eines Dampfes entsteht an der Kühlfläche ein Kondensat, welches entweder als geschlossener Film oder in Form von Tropfen vorliegen kann. Im ersten Fall spricht man von der Film-, im zweiten von der Tropfenkondensation. Die Tropenkondensation liefert zwar weit höhere Wärmeübergangskoeffizienten als die Filmkondensation, lässt sich jedoch i. Allg. über einen längeren Zeitraum nicht aufrechterhalten, weil die Tropfen zu Rinnalen koaleszieren.

Bei der Filmkondensation muss die Wärme durch den Film transportiert werden. Handelt es sich um einen laminaren Film und herrscht an der Filmoberfläche thermodynamisches Gleichgewicht, so wird Wärme durch Leitung übertragen. Der Übergangskoeffizient ist berechenbar, wenn die Filmdicke abhängig von der Filmlänge bekannt ist. Im Falle einer laminaren Filmströmung ist das Geschwindigkeitsprofil durch ein Gleichgewicht zwischen den Zähigkeits- und den Schwerkräften bestimmt, s. Kap. 2. Berücksichtigt man noch die Erhaltungssätze für die Masse und die Energie, so lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient bei dieser Strömungsart auf theoretischem Wege herleiten.

Bei turbulenter Filmströmung ist es wiederum zweckmäßig, empirisch ermittelte Beziehungen zu verwenden.

Die Verhältnisse werden dann komplizierter, wenn der Dampf eine merkliche Geschwindigkeit aufweist. Dann wirkt an der Filmoberfläche eine Schubspannung,

welche die Filmdicke verringert und damit den Wärmeübergangskoeffizienten verbessert.

Der Wärmeübergang an kondensierenden Dampf hängt von der Prandtl-Zahl der Rieselfluidigkeit ab:

$$Pr_L = \frac{\eta_L \cdot c_{pL}}{\lambda_L}. \quad (3.3-47)$$

Die Nusselt-Zahl enthält als kennzeichnende Länge einen Ausdruck, der die dynamische Viskosität η_L der Filmflüssigkeit und die Erdbeschleunigung g enthält. Dies hängt damit zusammen, dass die Filmdicke von Zähigkeits- und Schwerkräften abhängt. Der Ausdruck für die Nusselt-Zahl lautet dann

$$Nu = \frac{\alpha}{\lambda_L} \cdot \sqrt[3]{\frac{\eta_L^2}{\rho_L^2 \cdot g}}. \quad (3.3-48)$$

Der Strömungszustand des Filmes wird mit Hilfe einer Galilei-Zahl Ga beschrieben, welche auch gleich dem Quadrat der Reynolds-Zahl, dividiert durch die Froude-Zahl, ist. Als kennzeichnende Länge wird hierbei die Filmlänge L verwendet. Dann lautet die Galilei-Zahl

$$Ga = \frac{L^3 \cdot g \cdot \rho_L^2}{\eta_L^2}. \quad (3.3-49)$$

Schließlich hängt der Übergangskoeffizient von der Phasenänderungszahl Ph ab, welche das Verhältnis einer fühlbaren Wärme zu einer latenten Wärme darstellt:

$$Ph = \frac{c_{pL} \cdot (T_G - T_O)}{\Delta h_{LG}}. \quad (3.3-50)$$

Herrschen merkliche Dampfgeschwindigkeiten w_G , muss eine weitere Kenngröße berücksichtigt werden, welche das Verhältnis der Schubspannungskraft des Dampfes zur Schwerkraft des Filmes darstellt:

$$K_W = \xi \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot \frac{w_G^2}{\sqrt[3]{(\eta_L^2/\rho_L^2) \cdot g^2}}. \quad (3.3-51)$$

Hierin ist ξ ein Widerstandsbeiwert der Dampfströmung, der bei turbulenter Strömung etwa 0,02 beträgt.

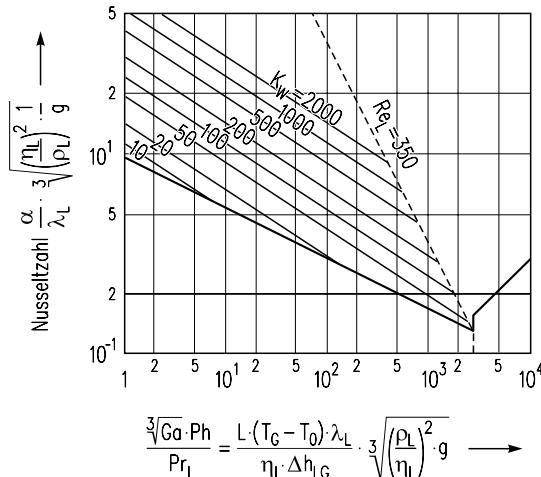


Abb. 3.3-7: Wärmeübergang bei der Kondensation reiner Dämpfe. Die unterste Gerade ist für ruhenden Dampf gültig.

Als Ergebnis ist in Abb. 3.3-7 die Nusselt-Zahl abhängig von einer Kombination der Galilei-, Phasenumwandlungs- und der Prandtl-Zahl mit der Strömungskennzahl K_w als Parameter dargestellt. Es zeigt sich, dass die Wärmeübergangskoeffizienten mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes ansteigen.

Die theoretisch von Nusselt hergeleitete Gleichung für die laminare Filmströmung bei ruhendem Dampf ($K_w = 0$) lautet (Nusselt 1916):

$$Nu \equiv \frac{\alpha}{\lambda_L} \cdot \sqrt[3]{\frac{\eta_L^2}{\rho_L^2 \cdot g}} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot \sqrt[4]{\frac{\text{Pr}_L}{G \cdot \text{Ph}}} . \quad (3.3-52)$$

und ist als Grenzfall in Abb. 3.3-7 unten engetragen.

Die vorgestellte Berechnungsmethode gilt nur für den Fall eines kondensierenden Dampfes ohne Inertgas. Enthalten Dämpfe inerte Gase, so tritt ein zusätzlicher Stoffübergangswiderstand zwischen der Gas- und der Flüssigkeitsphase auf, so dass sich die Übergangskoeffizienten verschlechtern, s. Kap. 6.

3.3.2.7 Wärmeübergang bei der Verdampfung von reinen Flüssigkeiten

Beim Wärmeübergang von einer Heizfläche an eine siedende Flüssigkeit wird bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen der Oberflächentemperatur der Heizfläche T_O und der Temperatur der T_L Flüssigkeit die Wärme konvektiv übertragen.

Man spricht vom Konvektionssieden. Bei Überschreiten einer bestimmten Temperaturdifferenz bilden sich in zunehmendem Maße Dampfblasen, welche durch ihre Rührwirkung zu einer Verbesserung des Wärmeüberganges führen. Dieser Bereich wird Blasensieden genannt. Bei noch größeren Temperaturdifferenzen können die Blasen auf der Heizoberfläche so dicht nebeneinander entstehen, dass es zu einem Zusammenwachsen kommt und sich ein Dampffilm bildet. Es liegt Filmsieden vor.

Die drei Bereiche lassen sich in einem Diagramm kennzeichnen, in welchem die Wärmestromdichte abhängig von der Differenz aus der Wand- und der Siedetemperatur dargestellt ist, s. Abb. 3.3-8 oben. Dieses Diagramm gilt für Wasser von 1 bar.

In Abb. 3.3-8 unten wird der Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Temperaturdifferenz ebenfalls für Wasser von 1 bar gezeigt. Im Bereich des Konvektionssiedens steigen die Wärmestromdichte und der Wärmeübergangskoeffizient mit der Temperaturdifferenz an. Der Wärmeübergangskoeffizient lässt sich nach den Beziehungen für die freie oder erzwungene Konvektion berechnen.

Im Bereich des Blasensiedens nehmen die Wärmestromdichte \dot{q} sowie auch der Wärmeübergangskoeffizient α erheblich stärker mit der Temperaturdifferenz zu als beim Konvektionssieden. Im Maximum der Kurve wird bei einer Temperaturdifferenz von etwa 30 K die maximale Wärmestromdichte von $9 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ erreicht. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperaturdifferenz wird ein instabiles Gebiet durchlaufen. Es bildet sich ein Dampffilm aus, der einen sehr großen Wärmetransportwiderstand darstellt. Deshalb muss das treibende Temperaturgefälle wesentlich erhöht werden (in diesem Falle auf 800 K), um die Wärmestromdichte weiter zu erhöhen. Häufig wird innerhalb des instabilen Gebietes die Heizfläche durch Überhitzung zerstört (burn out).

In Abb. 3.3-9 ist der Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Wärmestromdichte für verschiedene organische Flüssigkeiten angegeben. Daraus geht hervor, dass die maximale Wärmestromdichte etwa den Wert $3 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ besitzt. Für beliebige Drücke und Temperaturen gilt, dass die größte Temperaturdifferenz $T_O - T_L$ beim Blasensieden etwa das dreifache bis vierfache des Wertes beim Beginn des Blasensiedens beträgt.

Im Bereich des Blasensiedens bei ruhender Flüssigkeit ist der Wärmeübergangskoeffizient α_B vom Druck abhängig. Diese Abhängigkeit wird zweckmäßig mit Hilfe des reduzierten Druckes erfasst. Der Wärmeübergangskoeffizient für den reduzierten Druck $p_r = p^0/p_c = 0,03$ ergibt sich nach der Beziehung (Stephan 1963)

$$\frac{\alpha_B \cdot d_A}{\lambda_L} = c \cdot \left[\frac{\dot{q} \cdot d_A}{\lambda_L \cdot T_b} \right]^{n_1} \cdot \left[\frac{d_A \cdot T_b \cdot \rho_L \cdot \lambda_L}{\eta_L \cdot \sigma} \right]^{n_2} \cdot \left[\frac{R_P \cdot \rho_G \cdot \Delta h_{LG}}{(f \cdot d_A)^2 \cdot d_A \cdot \rho_L} \right]^{0,133}. \quad (3.3-53)$$

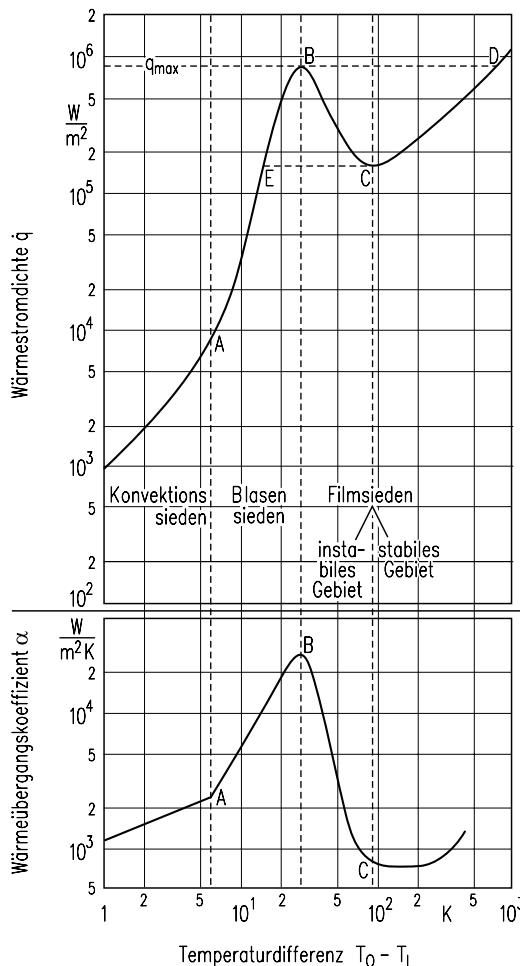


Abb. 3.3-8: Wärmestromdichte abhängig von der Temperaturdifferenz $T_O - T_L$ beim Verdampfen von Wasser bei 1 bar (oben) und Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Temperaturdifferenz $T_O - T_L$ beim Verdampfen von Wasser bei 1 bar (unten).

In Gleichung (3.3-53) ist d_A der Blasendurchmesser, welcher sich wie folgt berechnen lässt (Stephan 1963):

$$d_A = 0,0144 \cdot \beta_R \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g}}. \quad (3.3-54)$$

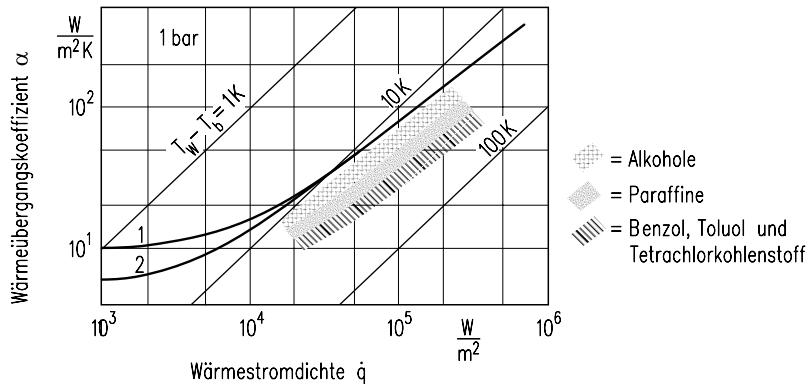


Abb. 3.3-9: Wärmeübergangskoeffizient abhängig von der Wärmestromdichte für Wasser sowie verschiedene organische Flüssigkeiten.

Kurve 1: waagrechte Heizfläche

Kurve 2: senkrechte Heizfläche, in beiden Fällen für Wasser.

Der Randwinkel β_R beträgt für Wasser 45° und für Kältemittel 35° . Das Produkt aus dem Quadrat der Blasenabreißfrequenz und dem Blasenabreißdurchmesser wurde empirisch zu $f^2 \cdot d_A = 3,06 \text{ m/s}^2$ ermittelt. Die Glättungstiefe R_P der Heizfläche ergibt sich nach DIN 4762. Tabelle 3.3-3 gibt Auskunft, wie groß die Konstante c und die Exponenten n_1 und n_2 beim Sieden an waagerechten ebenen Platten oder waagerechten Rohren sind.

Tabelle 3.3-3: Werte für Konstante c und Exponenten n_1 und n_2 .

	c	n_1	n_2
waagrechte, ebene Platte	0,013	0,8	0,4
waagrechtes Rohr	0,071	0,7	0,3

Der Einfluss des Druckes lässt sich mit Hilfe folgender Beziehung ermitteln (Haffner 1970):

$$\alpha_B = \alpha_B' \cdot \left[0,70 + \frac{p^0}{p_c} \cdot \left(8 + \frac{2}{1 - p^0/p_c} \right) \right] \text{ mit } \alpha_B' = \alpha_B \text{ bei } \frac{p^0}{p_c} = 0,03. \quad (3.3-55)$$

Handelt es sich um ausgebildetes Blasensieden, so hat die Flüssigkeitsunterkühlung keinen wesentlichen Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizienten. Weitere Beziehungen finden sich in (VDI-Wärmeatlas, Abschn. Ha, 2002).

Die maximale Wärmestromdichte \dot{q}_{max} ergibt sich aus folgender Beziehung (Kutateladse 1959)

$$\dot{q}_{max} = 0,13 \cdot \Delta h_{LG} \cdot \sqrt{\rho_G} \cdot \sqrt[4]{\sigma \cdot (\rho_L - \rho_G) \cdot g}. \quad (3.3-56)$$

Diese Limitierung kommt dadurch zustande, dass von einer bestimmten Volumenstromdichte des Dampfes an die Flüssigkeit auf der Heizfläche entgegen der Schwerkraft mitgerissen wird, so dass sich ein Dampffilm ausbildet.

Viele verfahrenstechnische Apparate enthalten senkrechte Verdampferrohre, in denen eine bestimmte Massenstromdichte an Dampf und Flüssigkeit auftritt. Mit zunehmender Massenstromdichte \dot{m} wird der Wärmeübergang verbessert, wie auch Abb. 3.3-10 für den Fall des Wassers zeigt. Besitzt die Massenstromdichte

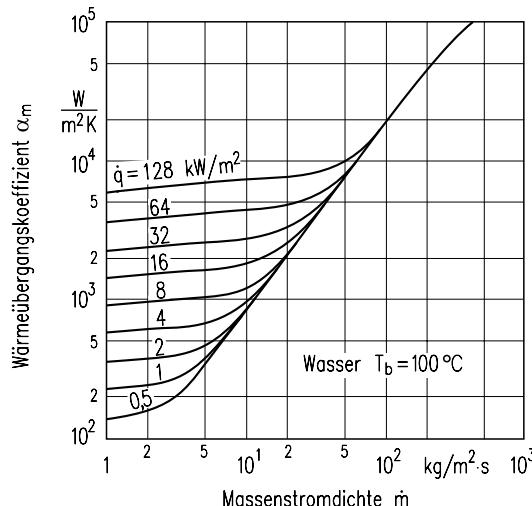


Abb. 3.3-10: Mittlerer Wärmeübergangskoeffizient beim Verdampfen von Wasser in Rohren bei 1 bar abhängig von der Massenstromdichte.

noch mäßige Werte und hat die Flüssigkeit den Sättigungszustand erreicht, dann lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient aus folgender Beziehung berechnen (Chawla 1967 und 1972; Bandel und Schlünder 1972):

$$\alpha = \alpha_B \cdot 29 \cdot \left[\frac{\eta_L}{\dot{m} \cdot (1-x) \cdot d} \right]^{0,3} \cdot \left[\frac{\dot{m}^2 \cdot (1-x)^2}{\rho_L^2 \cdot g \cdot d} \right]^{0,2}. \quad (3.3-57)$$

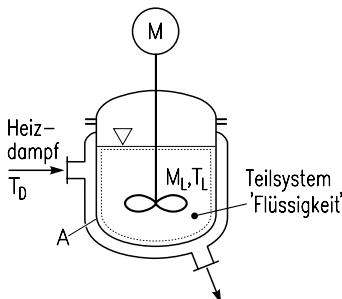
Hierin ist α_B der Wert nach den angegebenen Gleichungen für das Blasensieden. Der Übergangskoeffizient hängt somit von der Massenstromdichte sowie auch vom Dampfgehalt x ab. Wird ein Verdampferrohr bei erzwungener Konvektion betrieben, ist die Massenstromdichte durch das Umwälzorgan festgelegt. Handelt es sich jedoch um einen Naturumlaufverdampfer, so wird der Umlauf bestimmt aus der Bedingung, dass der hydrostatische Druckunterschied aufgrund der kleineren

Dichte des Flüssigkeit/Dampf-Gemisches im Verdampferrohr die Strömungswiderstände des Umlaufes überwinden muss. Weitere Beziehungen finden sich in (VDI-Wärmeatlas, Abschn. Hb, 2002).

3.3.3 Beispiele für Bilanzierungen mit kinetischen Vorgängen

In Fortführung der Beispiele aus Kapitel 3.2.2 werden im Folgenden fünf aufeinander aufbauende Beispiele gegeben, bei denen kinetische Vorgänge der Wärme- und Stoffübertragung für die mathematische Modellierung zu berücksichtigen sind.

3.3.3.1 Beispiel: Dampfbeheizter Rührkessel



Ein mit Heizdampf des Druckes p_D beheizter Rührkessel sei mit einer Masse M_L an Flüssigkeit der Anfangstemperatur T_{L0} gefüllt. Die Wärmeaustauschfläche betrage A . Der Kessel habe die Wandstärke s . Die Kesselwand besitze die Wärmeleitfähigkeit λ_W ; ihre Wärmekapazität sei vernachlässigbar.

Frage: Welchen zeitlichen Verlauf nimmt die Kesseltemperatur T_L ?

Abb. 3.3-11: Dampfbeheizter Rührkessel.

Die Anwendung von Gleichung (3.2-1) liefert:

Energiebilanz für das Teilsystem „Flüssigkeit“:

$$\frac{dE_L}{dt} = \dot{Q} \quad (3.3-58)$$

$$E_L = M_L \cdot c_{pL} \cdot T_L. \quad (3.3-59)$$

Der Wärmestrom \dot{Q} errechnet sich folgendermaßen aus der Reihenschaltung der Wärmetransportwiderstände und der anliegenden Temperaturdifferenz zwischen Heizdampf D und Flüssigkeit L :

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha_D \cdot (T_D - T_{DW}) \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{Q}}{A} \cdot \frac{1}{\alpha_D} = T_D - T_{DW}$$

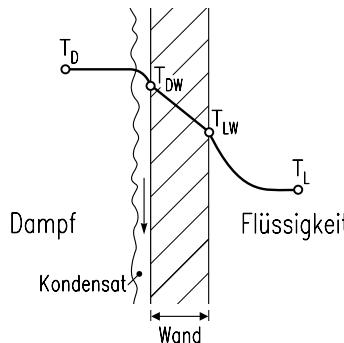


Abb. 3.3-12: Hintereinanderschaltung von Wärmetransportwiderständen.

$$\dot{Q} = A \cdot \frac{\lambda_w}{s} \cdot (T_{DW} - T_{LW}) \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{Q}}{A} \cdot \frac{1}{\lambda_w/s} = T_{DW} - T_{LW}$$

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha_L \cdot (T_{LW} - T_L) \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{Q}}{A} \cdot \frac{1}{\alpha_L} = T_{LW} - T_L.$$

Addition liefert:

$$\frac{\dot{Q}}{A} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_D} + \frac{1}{\lambda_w/s} + \frac{1}{\alpha_L} \right) = T_D - T_L \quad \text{oder} \quad \dot{Q} = A \cdot k \cdot (T_D - T_L), \quad (3.3-60)$$

mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_D} + \frac{1}{\lambda_w/s} + \frac{1}{\alpha_L}}. \quad (3.3-61)$$

Die Dampftemperatur T_D ergibt sich aus dem Druck p_D des zur Verfügung stehenden, gesättigten Heizdampfes mittels der bekannten Dampfdruckkurve, s. Kap. 1.

Einsetzen von (3.3-60) und (3.3-59) in (3.3-58) liefert eine gewöhnliche Differentialgleichung 1. Ordnung

$$M_L \cdot c_{pL} \cdot \frac{dT_L}{dt} = A \cdot k \cdot (T_D - T_L) \quad (3.3-62)$$

mit der Anfangsbedingung $T_L(t=0) = T_{L0}$.

Die dimensionslose Darstellung von Gleichung (3.3-62) lautet

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = -\Theta; \quad \Theta(\tau = 0) = 1 \quad (3.3-63)$$

mit der dimensionslosen Temperatur

$$\Theta = \frac{T_D - T_L}{T_D - T_{L0}} \quad (3.3-64)$$

und der dimensionslosen Zeit τ

$$\tau = \frac{A \cdot k}{M_L \cdot c_{pL}} \cdot t. \quad (3.3-65)$$

Trennung der Variablen in *Gleichung (3.3-63)* und Integration liefert den gesuchten Temperaturverlauf $\Theta(\tau)$

$$\ln \Theta|_1^\Theta = -\tau|_0^\tau$$

$$\ln \Theta = -\tau \text{ oder } \Theta = \exp(-\tau) \quad (3.3-66)$$

oder

$$T_L(t) = T_D - (T_D - T_{L0}) \cdot \exp\left(-\frac{A \cdot k}{M_L \cdot c_{pL}} \cdot t\right). \quad (3.3-67)$$

Wie zu erwarten, nähert sich die Temperatur der Flüssigkeit T_L exponentiell der Dampftemperatur T_D an. Die Abb. 3.3-13 gibt eine graphische Darstellung dieses Verlaufs.

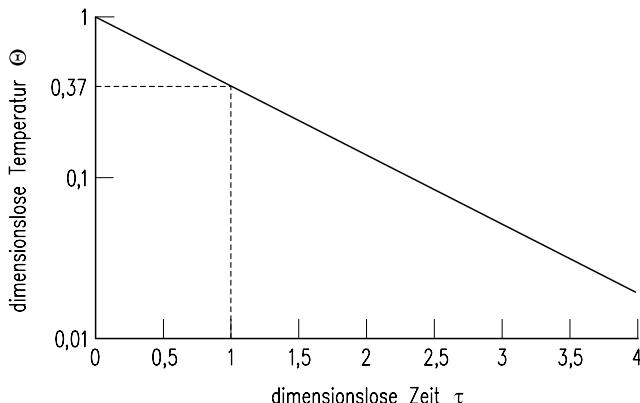


Abb. 3.3-13: Temperaturverlauf im dampfbeheizten Rührkessel in halblogarithmischer Darstellung.

Die dimensionslose Temperatur Θ ist nach der charakteristischen Zeit $M_L \cdot c_{pL} / (A \cdot k)$ auf den Wert $1/e = 0,37$ abgesunken.

3.3.3.2 Beispiel: Flüssigkeitsgekühlter Rührkessel

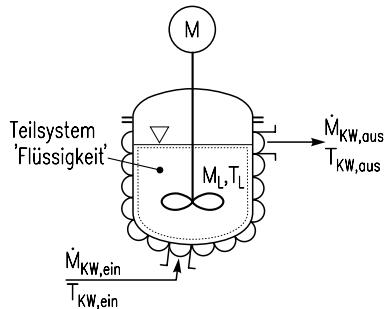


Abb. 3.3-14: Flüssigkeitsgekühlter Rührkessel mit Halbrohrschiinge.

Wie im vorherigen Kapitel sei ein Rührkessel mit der Flüssigkeitsmasse M_L gefüllt, deren Temperatur zunächst T_{L0} betrage. Der Rührkessel werde mit einem Kühlwasserstrom \dot{M}_{KW} der Temperatur $T_{KW, ein}$ gekühlt, der durch eine Halbrohrschiinge auf der Außenseite des Rührkessels geführt werde.

- Fragen:*
- Wie groß ist die Austrittstemperatur $T_{KW, aus}$ des Kühlwassers?
 - Wie ändert sich die Flüssigkeitstemperatur mit der Zeit?

Zu a): Austrittstemperatur des Kühlwassers

Zur Behandlung dieser Frage wird zunächst angenommen, dass T_L konstant sei. Im Lösungsteil zur Frage b) wird dann der zeitliche Verlauf von T_L ermittelt.

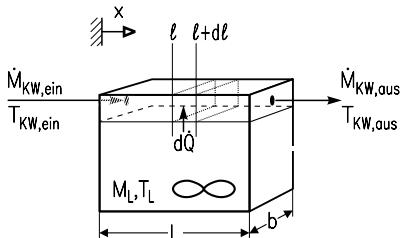


Abb. 3.3-15: Vereinfachte Darstellung von Abb. 3.3-14.

wasserelement“ unterteilt werden muss. Das Kühlwasser soll also Kolbenströmung aufweisen.

Die Anwendung von *Gleichung (3.2-1)* liefert die Energiebilanz für das stationäre ($\partial/\partial t = 0$) differentielle Teilsystem „Kühlwasserelement“

Der besseren Übersichtlichkeit wegen empfiehlt es sich, die obige Darstellung entsprechend Abb. 3.3-15 zu vereinfachen:

Offensichtlich handelt es sich bei der geschilderten Aufgabenstellung um den Fall, dass ein ideal durchmisches Teilsystem „Flüssigkeit“ mit einem Teilsystem „Kühlwasser“ in Wärmeaustausch steht, für dessen Beschreibung es seinerseits in differentielle Teilsysteme „Kühl-

$$0 = \dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW} \cdot (T_{KW,l} - T_{KW,l+dl}) + d\dot{Q}. \quad (3.3-68)$$

Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied liefert

$$0 = \dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW} \cdot \left(-\frac{\partial \Theta_{KW}}{\partial \xi} \cdot dl \right) + k \cdot b \cdot (T_L - T_{KW}) \cdot dl. \quad (3.3-69)$$

Umstellen liefert folgende Differentialgleichung

$$\frac{\partial T_{KW}}{\partial l} = \frac{k \cdot b}{\dot{M}_{KW} \cdot c_p} \cdot (T_L - T_{KW}) \quad (3.3-70)$$

mit der Randbedingung $T_{KW}(l = 0) = T_{KW,ein}$.

Die dimensionslose Darstellung lautet

$$\frac{\partial \Theta_{KW}}{\partial \xi} = -\Theta_{KW} \quad (3.3-71)$$

mit der Randbedingung $\Theta_{KW}(\xi = 0) = 1$ und den dimensionslosen Größen (hier $T_L = \text{const.}$, s. vorne):

$$\Theta_{KW} = \frac{T_L - T_{KW}}{T_L - T_{KW,ein}} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{k \cdot b}{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}} \cdot l \quad (3.3-72)$$

Gleichung (3.3-71) wird nach Trennung der Variablen integriert und liefert

$$\ln \Theta_{KW} \Big|_{\Theta_{KW}=1}^{\Theta_{KW}} = -\xi \Big|_0^\xi \\ \ln \Theta_{KW} = -\xi. \quad (3.3-73)$$

Für die Temperatur am Ende der Kühlslange ergibt sich

$$\ln \Theta_{KW,aus} = -NTU \\ \Theta_{KW,aus} = \exp(-NTU) \quad (3.3-74)$$

$$\text{mit } \Theta_{KW,aus} = \frac{T_L - T_{KW,aus}}{T_L - T_{KW,ein}} \quad \text{und}$$

$$NTU = \frac{k \cdot D \cdot L}{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}} = \frac{k \cdot A}{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}}.$$

NTU: Number of transfer units (Zahl der Übertragungseinheiten). Der *NTU*-Wert legt fest, wie sehr sich die Kühlwassertemperatur $T_{KW,aus}$ der Temperatur der Flüssigkeit T_L annähert. Für $NTU \rightarrow 0$, also schlechten Wärmeübergang $k \cdot A$ oder hohen Kapazitätsstrom des Kühlwassers $\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}$ geht $\Theta_{KW,aus}$ gegen 1; die Kühlwassertemperatur ändert sich also kaum beim Durchströmen der Halbrohrschenkel. Aber für $NTU \rightarrow \infty$ geht $\Theta_{KW,aus} \rightarrow 0$ und $T_{KW,aus} \rightarrow T_L$. Schon bei $NTU = 5$ steht am Austritt der Kühlsschlanze weniger als 1% der anfänglichen Temperaturdifferenz $T_L - T_{KW,ein}$ als treibender Temperaturgradient $T_L - T_{KW,aus}$ zur Verfügung (d. h. $\Theta_L < 0,01$). Eine Erhöhung von *NTU* über den Wert von 5 (in praktischen Fällen 2-3) ist deshalb meist unwirtschaftlich!

Zu b) Verlauf der Flüssigkeitstemperatur T_L

Der vom Teilsystem Flüssigkeit auf ein differentielles Teilsystem „Kühlwasserelement“ übertragene Wärmestrom errechnet sich aus

$$d\dot{Q} = k \cdot b \cdot (T_L - T_{KW}(l)) \, dl. \quad (3.3-75)$$

Der insgesamt auf das Teilsystem „Kühlwasser“ übertragene Wärmestrom \dot{Q}_{ges} ergibt sich durch Integration

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ges} &= \int_0^L d\dot{Q} = k \cdot b \cdot \int_0^L (T_L - T_{KW}(l)) \, dl \\ &= k \cdot b \cdot (T_L - T_{KW,ein}) \cdot \frac{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}}{k \cdot b} \cdot \int_0^{NTU} \Theta_{KW}(l) \, d\xi \\ \dot{Q}_{ges} &= (T_L - T_{KW,ein}) \cdot \dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW} \cdot \int_0^{NTU} \exp(-\xi) \, d\xi \\ \dot{Q}_{ges} &= \dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW} \cdot (T_L - T_{KW,ein}) \cdot (1 - \exp[-NTU]). \end{aligned} \quad (3.3-76)$$

Berücksichtigt man die Definition von *NTU* und *Gleichung* (3.3-74), so kann man für den insgesamt übergehenden Wärmestrom auch schreiben:

$$\dot{Q}_{ges} = k \cdot A \cdot \frac{T_{KW,aus} - T_{KW,ein}}{\ln\left(\frac{T_L - T_{KW,ein}}{T_L - T_{KW,aus}}\right)} = k \cdot A \cdot \Delta T_{log}. \quad (3.3-77)$$

Der insgesamt übergehende Wärmestrom \dot{Q}_{ges} kann hier also bei bekannter Flüssigkeitstemperatur T_L mit der sogenannten logarithmischen Temperaturdifferenz

ΔT_{log} ermittelt werden. Um den zeitlichen Verlauf der Flüssigkeitstemperatur T_L zu ermitteln, ist die Energiebilanz für das Teilsystem „Flüssigkeit“ auszuwerten.

$$\frac{dE_L}{dt} = -\dot{Q}_{ges} \quad (3.3-78)$$

Für \dot{Q}_{ges} wird Gleichung (3.3-76) verwendet

$$M_L \cdot c_{pL} \cdot \frac{dT_L}{dt} = -\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW} \cdot (T_L - T_{KW,ein}) \cdot (1 - \exp[-NTU]).$$

In dimensionsloser Darstellung ergibt sich

$$\frac{d\Theta_L}{d\tau_L} = -\Theta_L \cdot (1 - \exp[-NTU]) \quad (3.3-79)$$

mit der Anfangsbedingung $\Theta_L(\tau_L = 0) = \Theta_{L0} = 1$

$$\text{und mit } \Theta_L = \frac{T_L - T_{KW,ein}}{T_{L0} - T_{KW,ein}} ; \tau_L = \frac{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}}{M_L \cdot c_{pL}} \cdot t. \quad (3.3-80)$$

Trennung der Variablen und Integration ergibt den gesuchten Verlauf der Flüssigkeitstemperatur.

$$\begin{aligned} d\ln\Theta_L &= -(1 - \exp[-NTU]) \cdot d\tau_L \\ \Theta_L &= \Theta_{L0} \cdot \exp(-\{1 - \exp[-NTU]\} \cdot \tau_L) \end{aligned} \quad (3.3-81)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.3-16 dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass eine Steigerung von NTU über den Wert $NTU = 2$ tatsächlich nicht mehr zu einer nennenswerten Steigerung des übertragenen Wärmestroms beiträgt. Berücksichtigt man allerdings die Definition von NTU

$$NTU = \frac{k \cdot A}{\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}},$$

so erkennt man, dass selbstverständlich bei konstantem NTU durch gleichwertige Erhöhung von $k \cdot A$ und von $\dot{M}_{KW} \cdot c_{pKW}$ der übertragene Wärmestrom immer weiter gesteigert werden kann.

3.3.3.3 Beispiel: Instationärer Stofftransport in Kugeln

Der instationäre Stofftransport in Kugeln spielt in der Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle. Bei der Adsorption wandert das Adsorptiv durch die Poren und wird an der inneren Oberfläche des Adsorptionsmittels angelagert. Beim Regenerieren der-

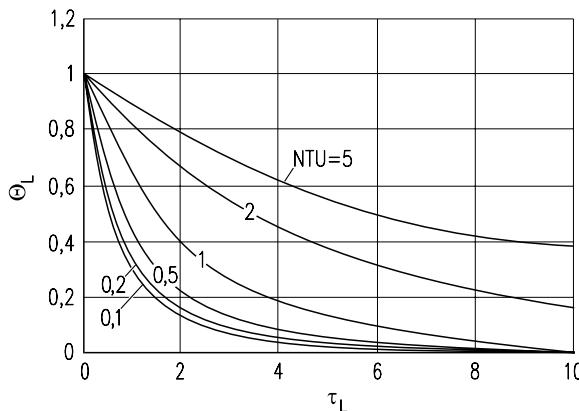


Abb. 3.3-16: Verlauf der dimensionslosen Flüssigkeitstemperatur Θ_L eines flüssigkeitsgekühlten Rührkessels über der dimensionslosen Zeit τ_L .

artiger Adsorbentien sowie beim Trocknen bestimmter kapillaraktiver Feststoffe tritt der umgekehrte Vorgang auf. In diesen Fällen wird der Stoff instationär aus dem Inneren eines festen Partikels durch die Poren nach außen transportiert. Ein Stofftransport durch instationäre Diffusion tritt ebenfalls in fluiden Partikeln auf, solange in der Partikelmasse keine Strömungsvorgänge auftreten. Dies trifft für sehr kleine Partikel aus einem viskosen Medium zu.

Deshalb soll nun der instationäre Vorgang der Diffusion einer Komponente i in Kugeln behandelt werden. Die instationäre Stoffmengenbilanz für ein Kugelement, welches von einem 1-dimensionalen Diffusionsstrom durchströmt wird, führt zu folgender partieller Differentialgleichung (dem 2. Fick'schen Gesetz):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ij} \cdot \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right). \quad (3.3-82)$$

Hierin ist r die Kugelkoordinate sowie D_{ij} der Diffusionskoeffizient der Komponente i in ihrer Umgebung j . Handelt es sich um feste Partikel eines Adsorptionsmittels oder eines zu trocknenden Stoffes, so lassen sich die Vorgänge nicht mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten des Fluids beschreiben. Statt dessen wird ein effektiver Diffusionskoeffizient verwendet, welcher im Kap. 8 näher erörtert wird.

Zur Lösung der Differentialgleichung müssen die Anfangs- und Randbedingungen vorgegeben werden. Handelt es sich um eine Kugel, in welcher zunächst kein zu übertragender Stoff i enthalten ist, so ist die Konzentration in der Kugel zu Beginn des Vorgangs gleich Null:

$$c_i(r) = 0 \text{ bei } t = 0 \text{ und } 0 \leq r \leq R.$$

Am äußeren Radius R der Kugel stellt sich bald nach Beginn des Vorganges die Endkonzentration $c_{i\omega}$ ein:

$$c_i(R) = c_{i\omega} \text{ bei } 0 < t < \infty \text{ und } r = R.$$

Weiterhin wird unterstellt, dass das Konzentrationsprofil zu jeder Zeit des Diffusionsvorganges symmetrisch ist. Deshalb ist in der Kugelmitte die Ableitung der Konzentration nach dem Radius gleich Null:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \text{ bei } 0 < t < \infty \text{ und } r = 0.$$

Liegen eine konstante Anfangs- und eine konstante Oberflächenkonzentration vor, so lautet die Lösung der partiellen Differentialgleichung für die instationäre Diffusion mit $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\frac{c_i}{c_{i\omega}} = 1 + \frac{2 \cdot R}{\pi \cdot r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{1}{n} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ij} \cdot t}{R^2}\right) \cdot \sin\frac{\pi \cdot n \cdot r}{R}. \quad (3.3-83)$$

Die mittlere Konzentration \bar{c}_i des diffundierenden Stoffes erhält man dadurch, dass man die örtliche Konzentration über das Kugelvolumen integriert:

$$\bar{c}_i = \frac{3}{R^3} \cdot \int_0^R r^2 \cdot c_i(r) dr. \quad (3.3-84)$$

Kombiniert man beide Gleichungen, ergibt sich nach der Integration:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_{i\omega}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ij} \cdot t}{R^2}\right). \quad (3.3-85)$$

Hierin ist die Größe $D_{ij} \cdot t / R^2$ wiederum die Fourier-Zahl der Stoffübertragung, welche in diesem Falle mit dem äußeren Kugelradius R gebildet ist. Es soll noch eine weitere Beziehung angegeben werden, welche zur letzten Gleichung äquivalent ist:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_{i\omega}} = \frac{6}{R} \cdot \sqrt{D_{ij} \cdot t} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erf}\left(\frac{n \cdot R}{\sqrt{D_{ij} \cdot t}}\right) \right] - \frac{3 \cdot D_{ij} \cdot t}{R^2}. \quad (3.3-86)$$

Auch hier tritt die Fourier-Zahl als wichtige dimensionslose Kennzahl auf. Wenn die Größe $\bar{c}_i/c_{i\omega}$, kleiner als 0,95 ist, kann man den zweiten Summanden in der eckigen Klammer gegenüber der Größe $1/\sqrt{\pi}$ vernachlässigen. Man erhält dann:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_{i\omega}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D_{ij} \cdot t}{R^2}} - \frac{3 \cdot D_{ij} \cdot t}{R^2}. \quad (3.3-87)$$

Die Abweichungen von der exakten Lösung betragen dann weniger als 1 %, solange das Konzentrationsverhältnis $\bar{c}_i/c_{i\omega}$ kleiner ist als 0,95. Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung, dass die Anfangskonzentration im Partikel Null ist. Liegt dagegen zu Beginn überall im Korn die Konzentration $c_{i\alpha}$ vor, so erhält man:

$$\frac{\bar{c}_i - c_{i\alpha}}{c_{i\omega} - c_{i\alpha}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D_{ij} \cdot t}{R^2}} - \frac{3 \cdot D_{ij} \cdot t}{R^2}. \quad (3.3-88)$$

Diese Gleichung gestattet z. B., die Zunahme der mittleren Kornkonzentration \bar{c}_i abhängig von der Zeit zu ermitteln. Je größer der Diffusionskoeffizient, um so kürzer ist die Zeit, bis eine bestimmte mittlere Konzentration erreicht ist.

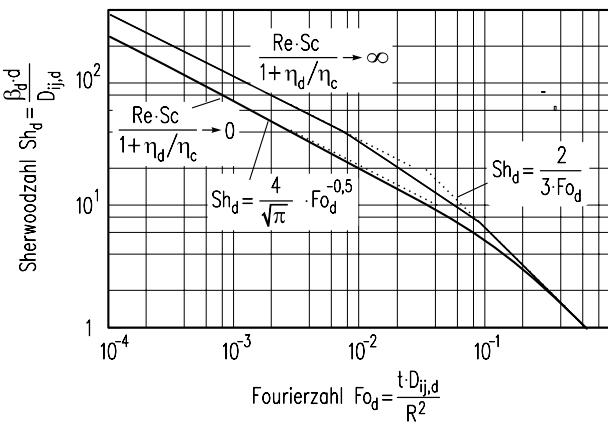


Abb. 3.3-17: Mittlere Sherwoodzahl fluider Partikel abhängig von der Fourier-Zahl mit gestrichelt eingetragenen Grenzgesetzen.

Handelt es sich um fluide Partikel, z. B. um Blasen oder Tropfen (Sprühschicht auf einem Kolonnenboden, Sprühabsorber, Extraktor), kann im Teilcheninnern ein Stoffübergangswiderstand vorhanden sein. Der Stoffübergangskoeffizient β_d in der dispersen Phase lässt sich durch numerische Integration der Differentialgleichung für das Strömungs- und das Diffusionsfeld berechnen und hängt ab von der

Reynoldszahl $Re = w_s \cdot d_p \cdot \rho_c / \eta_c$, der Schmidtzahl $Sc = \eta_c / (\rho_c \cdot D_{ij})$ sowie dem Verhältnis η_d / η_c der Viskositäten in beiden Phasen.

In Abb. 3.3-17 ist die mittlere Sherwoodzahl Sh_d abhängig von der Fourierzahl $Fo_d = t \cdot D_{ij,d} / R^2$ dargestellt.

3.3.3.4 Beispiel: Isotherme Verdunstung eines binären Gemisches

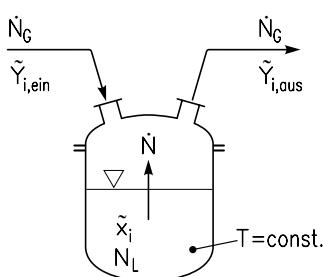


Abb. 3.3-18: Behälter.

Ein isotherm gehaltenes binäres Flüssigkeitsgemisch werde von einem trockenen Trägergasstrom überströmt. Wie ändert sich die Zusammensetzung \tilde{x}_i der Flüssigkeit mit zunehmender Verdunstung?

Die Kombination von Gesamtbilanz für die Flüssigkeit

$$\frac{dN_L}{dt} = -\dot{N} \quad (3.3-89)$$

und Komponentenbilanz für die Flüssigkeit

$$\frac{d(N_L \cdot \tilde{x}_i)}{dt} = -\dot{N}_i \quad (3.3-90)$$

liefert unter Beachtung der Produktregel

$$N_L \cdot \frac{d\tilde{x}_i}{dt} + \tilde{x}_i \cdot \frac{dN_L}{dt} = -\dot{N}_i \quad (3.3-91)$$

$$\dot{r}_i = \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}} = \frac{N_L}{dN_L} \cdot d\tilde{x}_i + \tilde{x}_i \quad (3.3-92)$$

mit \dot{r}_i als dem relativen Stoffstrom. Trennung der Variablen führt zu

$$\frac{dN_L}{N_L} = \frac{d\tilde{x}_i}{\dot{r}_i - \tilde{x}_i}. \quad (3.3-93)$$

Integriert man diese Differentialgleichung vom Beginn der Eindampfung bis zum gesuchten Verdunstungsfortschritt, so erhält man:

$$\frac{N_L}{N_{L,0}} = \exp \int_{\tilde{x}_{i,0}}^{\tilde{x}_i} \frac{d\tilde{x}_i}{\dot{r}_i - \tilde{x}_i}. \quad (3.3-94)$$

Um also die Zusammensetzung des flüssigen Rückstandes \tilde{x}_i als Funktion des Endampfgrades bestimmen zu können, muss der relative Stoffstrom \dot{r}_i als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung \tilde{x}_i bekannt sein.

Falls der Verdunstungsprozess allein thermodynamisch und nicht kinetisch kontrolliert ist, gilt für niedrige Gas-Beladungen, d. h. $\tilde{y}_i \approx \tilde{Y}_i$,

$$\frac{\dot{r}_1}{\dot{r}_2} = \frac{\tilde{y}_1}{\tilde{y}_2} = \frac{\tilde{Y}_1}{\tilde{Y}_2} = \frac{K_1 \cdot \tilde{x}_1}{K_2 \cdot \tilde{x}_2} \quad (3.3-95)$$

oder mit dem Verteilungs-Koeffizienten α

$$\frac{\dot{r}_1}{1 - \dot{r}_2} = \alpha \cdot \frac{\tilde{x}_1}{1 - \tilde{x}_1} \quad (3.3-96)$$

$$\dot{r}_1 = \frac{1}{1 - \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha \cdot \tilde{x}_1}} \quad (3.3-97)$$

welches in *Gleichung (3.3-94)* eingesetzt den Verlauf der Rückstandszusammensetzung als Funktion des Verdampfungfortschrittes liefert.

Im Falle, dass der Verdampfungsprozess auch durch die Kinetik der Stoffübertragung in der Gasphase kontrolliert wird, unterscheidet sich die Beladung der (ideal durchmischten) Gasphase $\tilde{Y}_{i,aus}$ von der Beladung $\tilde{Y}_{i,ph}$ der Phasengrenze. Im stationären Zustand liefert die Bilanz für die Gasphase:

$$0 = \dot{N}_G \cdot (\underbrace{\tilde{Y}_{i,ein} - \tilde{Y}_{i,aus}}_{=0}) + \dot{N}_i \quad (3.3-98)$$

$$\tilde{Y}_{i,aus} = \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_G} \quad (3.3-99)$$

Bei niedrigen Gasfeuchten lautet der Ansatz für den kinetisch kontrollierten Stoffstrom

$$\dot{N}_i = \beta_{i,G} \cdot A_{ph} \cdot \tilde{\rho}_G \cdot (\tilde{Y}_{i,ph} - \tilde{Y}_{i,aus}) \quad (3.3-100)$$

Aus (3.3-98) und (3.3-100) folgt

$$\tilde{Y}_{i,aus} = \frac{NTU_{G,i}}{1 + NTU_{G,i}} \cdot \tilde{Y}_{i,ph} \quad (3.3-101)$$

mit $NTU_{G,i} = \frac{\beta_{i,G} \cdot A_{Ph} \cdot \tilde{\rho}_G}{\dot{N}_G}$ (Number of transfer units).

Folgt man wiederum der in *Gleichung (3.3-95) - (3.3-97)* gezeigten Prozedur, so kommt man zu dem Ergebnis

$$\frac{\dot{r}_1}{\dot{r}_2} = \frac{\tilde{Y}_{1,aus}}{\tilde{Y}_{2,aus}} = K_G \cdot \frac{\tilde{Y}_{1,Ph}}{\tilde{Y}_{2,Ph}} = \frac{K_G}{\alpha} \cdot \frac{\tilde{x}_{1,Ph}}{\tilde{x}_{2,Ph}} \quad (3.3-102)$$

mit

$$K_G = \frac{NTU_{G,1}}{1 + NTU_{G,1}} \cdot \frac{1 + NTU_{G,i}}{NTU_{G,2}}.$$

Also gilt für den Fall der gasseitigen Stoffübergangslimitation (\equiv kein Konzentrationsprofil in der flüssigen Phase, $\tilde{x}_i = \tilde{x}_{i,Ph}$), dass

$$\dot{r}_1 = \frac{1}{1 - \frac{K_G}{\alpha} + \frac{K_G}{\alpha} \cdot \frac{1}{\tilde{x}_{1,Ph}}} , \quad (3.3-103)$$

welches wiederum in *Gleichung (3.3-94)* eingesetzt werden muss, um die eingangs gestellte Frage zu beantworten.

Berücksichtigt man nun auch noch, dass der Stofftransport in der flüssigen Phase limitierend sein kann, so ist zu beachten, dass es auch dort nennenswerte Konzentrationsprofile geben kann ($\tilde{x}_i \neq \tilde{x}_{i,Ph}$)!

Der Stofftransport in der flüssigen Phase folgt dem Ansatz

$$\dot{N}_L = A_{Ph} \cdot \tilde{\rho}_L \cdot \beta_L \cdot \dot{r}_1 \cdot \ln\left(\frac{\dot{r}_1 - \tilde{x}_{1,Ph}}{\dot{r}_1 - \tilde{x}_1}\right) \quad (3.3-104)$$

woraus sich der Zusammenhang zwischen \tilde{x}_1 und $\tilde{x}_{1,Ph}$ folgendermaßen ergibt:

$$\dot{r}_1 - \tilde{x}_{1,Ph} = \left[\exp\left(\frac{\dot{N}}{A_{Ph} \cdot \tilde{\rho}_L \cdot \beta_L}\right) \right] \cdot (\dot{r}_1 - \tilde{x}_1) . \quad (3.3-105)$$

Mit der Sinkgeschwindigkeit des Flüssigkeitsspiegels

$$v_L = \frac{\dot{N}}{A_{Ph} \cdot \tilde{\rho}_L}$$

lässt sich *Gleichung (3.3-105)* umformen zu

$$\tilde{x}_{1,ph} = \dot{r}_1 - \frac{\dot{r}_1 - \tilde{x}_1}{K_L} \quad (3.3-106)$$

mit

$$K_L = \exp\left(-\frac{v_L}{\beta_L}\right).$$

Gleichung (3.3-106) eingesetzt in Gleichung (3.3-105) führt zu einer quadratischen Bestimmungsgleichung für \dot{r}_i

$$\dot{r}_1^2 + p \cdot (\tilde{x}_1) \cdot \dot{r}_1 + q(\tilde{x}_1) = 0 \quad (3.3-107)$$

oder

$$\dot{r}_{1,1/2} = \frac{p(\tilde{x}_1)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p(\tilde{x}_1)}{2}\right)^2 - q(\tilde{x}_1)} \quad (3.3-108)$$

mit

$$p(\tilde{x}_1) = -\frac{1 + \left(1 - \frac{K_G}{\alpha_{12}}\right) \cdot (\tilde{x}_1 - K_L)}{\left(1 - \frac{K_G}{\alpha_{12}}\right) \cdot (1 - K_L)} \quad (3.3-109)$$

$$q(\tilde{x}_1) = \frac{\tilde{x}_1}{\left(1 - \frac{K_G}{\alpha_{12}}\right) \cdot (1 - K_L)}. \quad (3.3-110)$$

Folgende Grenzbetrachtungen lassen sich anhand der Gleichungen (3.3-107) anstellen:

Grenzfall I:

Der Verdunstungsprozess ist nicht durch die ablaufenden Stofftransportprozesse, sondern allein durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt, also:

$$\begin{aligned} NTU_{G,i} &\rightarrow \infty & \text{oder} & \quad K_G = 1 \\ v_L/\beta_L &\rightarrow 0 & \text{oder} & \quad K_L = 1. \end{aligned}$$

Für diesen Fall liefern die Gleichungen (3.3-107) die bereits gezeigte Gleichung

$$\dot{r}_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1 - \tilde{x}_1}{\tilde{x}_1}} \quad (3.3-111)$$

Grenzfall II:

Der Verdunstungsprozess ist durch das thermodynamische Gleichgewicht und den Stofftransport in der Gasphase bestimmt, also:

$$\begin{aligned} NTU_{G,i} &\rightarrow 0 & \text{oder} & \quad K_G = \frac{\beta_{G2}}{\beta_{G1}} \\ v_L/\beta_L &\rightarrow 0 & \text{oder} & \quad K_L = 1. \end{aligned}$$

Für diesen Fall liefern die *Gleichungen (3.3-107)* das bereits in *(3.3-103)* gezeigte Ergebnis

$$\dot{r}_1 = \frac{1}{1 - \frac{K_G}{\alpha} \cdot \left(\frac{1 - \tilde{x}_{1,Ph}}{\tilde{x}_{1,Ph}} \right)}. \quad (3.3-112)$$

Grenzfall III:

Der Verdampfungsprozess ist durch den Stofftransport in der flüssigen Phase kontrolliert, also:

$$\begin{aligned} NTU_{G,i} &\rightarrow \infty & \text{oder} & \quad K_G = 1 \\ v_L/\beta_L &\rightarrow \infty & \text{oder} & \quad K_L = 0. \end{aligned}$$

Für diesen Fall folgt aus *Gleichung (3.3-105)*

$$K_L = \exp\left(-\frac{v_L}{\beta_L}\right) = \frac{\dot{r}_1 - \tilde{x}_1}{\dot{r}_1 - \tilde{x}_{1,Ph}} = 0. \quad (3.3-113)$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt sein, wenn

$$\dot{r}_1 = \tilde{x}_1. \quad (3.3-114)$$

Es folgt also für diesen Fall, dass die Selektivität des Verdunstungsprozesses verschwindet. Selbst das thermodynamische Gleichgewicht ist ohne Bedeutung. Anschaulich kann man sich diesen Effekt dadurch erklären, dass die Flüssigkeit mit ihrer Zusammensetzung \tilde{x}_1 Schicht für Schicht total verdampft wird. Die Konzentrationsprofile in der Gas- und Flüssigphase stellen sich für die drei Grenzfälle entsprechend Abb. 3.3-19 dar.

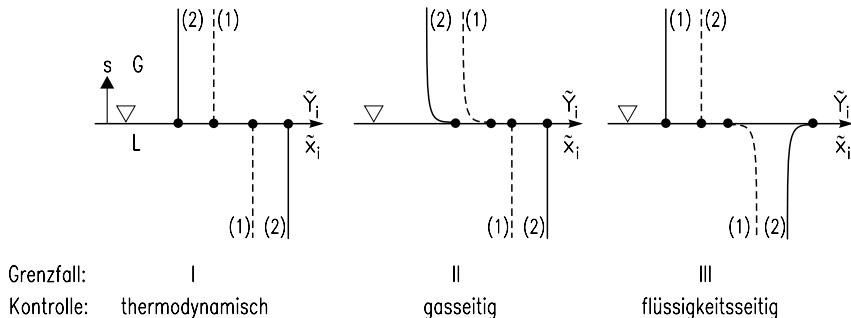


Abb. 3.3-19: Konzentrationsprofile in Gas- und Flüssigphase bei der isothermen Verdunstung eines binären Flüssigkeitsgemisches in einem Trägergasstrom für die drei Fälle der thermodynamischen Kontrolle (I) und der gasseitigen (II) und flüssigkeitssseitigen (III) Kontrolle.

3.3.3.5 Beispiel: Bilanzierung eines Rohrbündel-Wärmeübertragers

Dieses Beispiel ist analog zu der in Abschnitt 3.2.2.5 behandelten Bilanzierung einer Kristallisationsanlage. Es zeigt die mathematische Modellierung eines Netzwerkes an wärmetauschenden Apparateilen mit Hilfe von Bilanzgleichungen und kinetischen Ansätzen sowie deren einfache Lösung mittels einer Standardsoftware. In Erweiterung zum Bilanzierungsbeispiel in Abschnitt 3.2.2.5 sind beim Rohrbündelwärmetauscher neben den Bilanzen auch kinetische Vorgänge zu berücksichtigen. Der in Abb. 3.3-20 gezeigte 2-zügige Rohrbündelwärmeübertrager soll berechnet werden.

Frage: Wie hängen die Austrittstemperaturen $T_{R,aus}$ und $T_{M,aus}$ von der Geometrie und Betriebsweise des Apparates ab?

Zur Beantwortung dieser Frage wird der Apparat gedanklich in 6 vom Strom \dot{R} in der Reihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ durchflossene Zellen r_i und in 6 von \dot{M} in der Reihenfolge $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$ durchströmte Zellen m_i modelliert. Jede Zelle sei ideal durchmischt und besitze die Temperatur T_{ri} bzw. T_{mi} . Jede Zelle m_i tauscht mit der zugehörigen Zelle r_i Wärme aus:

$$\dot{Q}_i = k \cdot A \cdot (T_{mi} - T_{ri}). \quad (3.3-115)$$

Die Energiebilanz für eine Zelle r_i ; ($i \neq 1$), der ein R -Strom aus der Zelle r_k zufließt, lautet

$$0 = \dot{R} \cdot c_{pR} \cdot T_{rk} - \dot{R} \cdot c_{pR} \cdot T_{ri} + \dot{Q}_i \quad (3.3-116)$$

oder

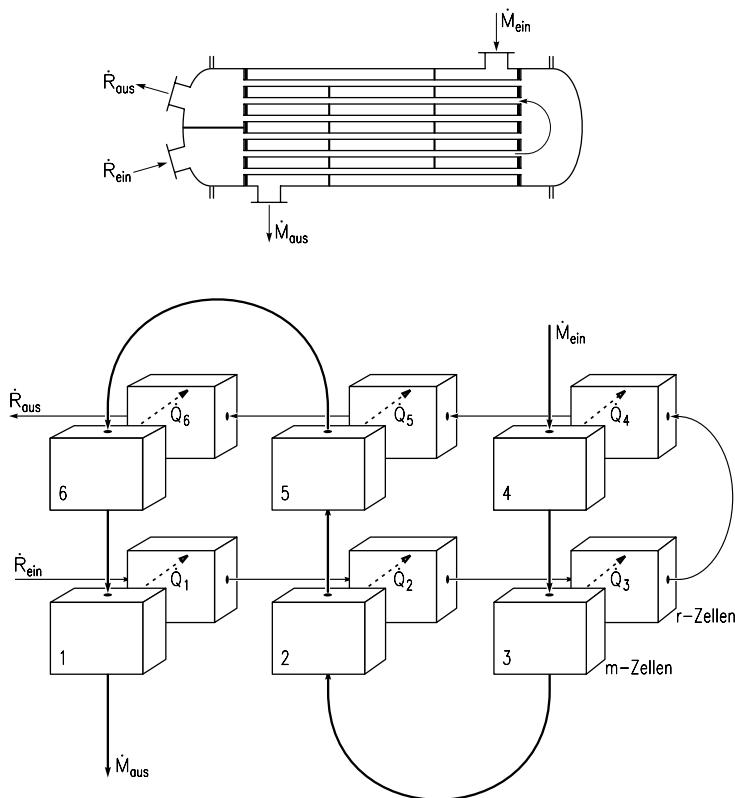


Abb. 3.3-20: Zweizügiger Rohrbündelwärmeübertrager mit 2 Umlenkblechen sowie sein Ersatzschaltbild bestehend aus 6 Zellenpaaren, in denen zwischen dem mantelseitig geführten Fluid (Zellen M_i) und dem rohrseitig geführten Fluid (Zellen R_i) Wärme ausgetauscht wird.

$$0 = T_{rk} - T_{ri} + \frac{k \cdot A}{\dot{R} \cdot c_{pR}} \cdot (T_{mi} - T_{ri}). \quad (3.3-117)$$

Diese Gleichung kann man entdimensionieren, wenn man folgende dimensionslose Größen einführt

$$\Theta_{Mi} = \frac{T_{Mi} - T_{R,ein}}{T_{M,ein} - T_{R,ein}}; \quad \Theta_{Ri} = \frac{T_{Ri} - T_{R,ein}}{T_{M,ein} - T_{R,ein}} \quad (3.3-118)$$

$$NTU_M = \frac{k \cdot A}{\dot{M} \cdot c_{pM}}; \quad NTU_R = \frac{k \cdot A}{\dot{R} \cdot c_{pR}}. \quad (3.3-119)$$

Man erhält dann:

$$0 = \Theta_{Rk} - \Theta_{Ri} + NTU_R \cdot (\Theta_{Mi} - \Theta_{Ri}). \quad (3.3-120)$$

Analog ergibt sich für eine Zelle M_i ; ($i \neq 4$)

$$0 = \Theta_{Mk} + -\Theta_{Mi} - NTU_M \cdot (\Theta_{Mi} - \Theta_{Ri}). \quad (3.3-121)$$

Für die beiden Zellen $F1$ und $L4$ mit ihren externen Zulaufströmen gilt

$$-\Theta_{R,ein} = -\Theta_{R1} + NTU_R \cdot (\Theta_{M1} - \Theta_{R1}) \quad (3.3-122)$$

$$-\Theta_{M,ein} = -\Theta_{M4} - NTU_M \cdot (\Theta_{M4} - \Theta_{R4}). \quad (3.3-123)$$

Dieser lineare Gleichungssatz lässt sich als Matrizengleichung darstellen:

$$\mathbf{A} \cdot \vec{\Theta} = \vec{F}, \quad (3.3-124)$$

wobei die Matrize A folgendermaßen zu schreiben ist (Alle nicht besetzten Matrix-Positionen sind Null):

Zelle	Θ												\vec{F}
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	
R ₁	-	(1+NTU _R)					NTU _R						- Θ_{R0}
R ₂	1	-	(1+NTU _R)				NTU _R						0
R ₃		1	-	(1+NTU _R)			NTU _R						0
R ₄			1	-	(1+NTU _R)		NTU _R						0
R ₅				1	-	(1+NTU _R)		NTU _R					0
R ₆					1	-	(1+NTU _R)		NTU _R				0
M ₁	NTU _M					-	(1+NTU _M)			1	0		
M ₂		NTU _M					-	(1+NTU _R)	1		0		
M ₃			NTU _M					-	(1+NTU _R)	1		0	
M ₄				NTU _M					-	(1+NTU _R)		- Θ_{M0}	
M ₅					NTU _M			1		-	(1+NTU _R)	0	
M ₆						NTU _M					-	(1+NTU _M)	0

Wie im Abschnitt 3.2.2.5 wird der Vektor $\vec{\Theta}$ der unbekannten Temperaturen Θ_{Ri} und Θ_{Mi} mit

$\vec{\Theta} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \vec{F}$ bestimmt.

Die notwendige Inversion der Matrix \mathbf{A} kann wie bereits im Beispiel Abschnitt 3.2.2.5 mit dem Tabellenkalkulationsprogramm *Excel* durch Aufruf der Matrixformel *MINV* leicht vorgenommen werden. Die Multiplikation von \mathbf{A}^{-1} mit \vec{F} wird mit der Matrixformel *MMULT* erreicht.

In Abb. 3.3-21 wird das Ergebnis einer solchen Rechnung gezeigt. Für die gewählten Parameter ($\Theta_{R0} = 1$; $\Theta_{M0} = 1$; $NTU_R = 1,0$; $NTU_R = 1,5$) ergibt sich, dass in den Zellenpaaren 5 und 6 der zu kühlende Strom \dot{R} von seiner tiefsten Temperatur in Zelle 4 wieder aufgewärmt wird. Die Charakteristik des berechneten 2-zügigen Rohrbündelwärmetauschers entspricht also nicht der eines idealen Gegenstrom-Apparates.

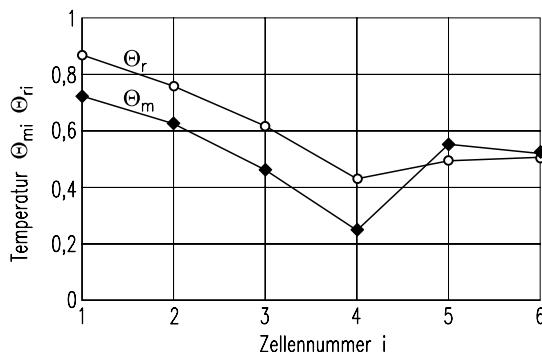


Abb. 3.3-21: Temperaturverlauf für den Rohrbündel-Wärmeübertrager.

Formelzeichen

A		Koeffizienten-Matrix
a	s^{-1}	Konstante
\vec{F}	kg/s	Vektor der Feedströme
\dot{J}_i, \tilde{J}_i	$kg/s, \text{ kmol}/s$	Diffusionsstrom der Komponente i
\dot{K}_i, \tilde{K}_i	$kg/s, \text{ kmol}/s$	Konvektionsstrom der Komponente i
\dot{M}_i	kg/s	Komponentenstrom ($= \dot{M}_{ges} \cdot x_i$)
\vec{M}_i	kg/s	Vektor der Komponentenströme

NTU	Number of Transfer Units, Zahl der Übergangseinheiten $NTU = k \cdot A / (\dot{M} \cdot c)$
n	Zähler einer Reihenentwicklung
\dot{r}_i	relativer Stoffstrom der Komponente i ($= \dot{N}_i / \dot{N}_{ges}$)
s	richtungskoordinate
x	Dampfgehalt
Z	var. Zustandsgröße, für die ein Erhaltungssatz gilt

Griechische Symbole

Θ	dimensionslose Temperatur
τ	dimensionslose Zeit
Π	dimensionslose Rührleistung

Indices

b	siedend
B	Blasensieden
G	des Gases
h	hydraulisch
L	flüssig
O	Oberfläche
P	Partikel
Ph	Phasengrenze
R	Rand
S	fest
W	des Wassers

4 Destillation, Rektifikation, Absorption

Die Grundverfahren Destillation, Rektifikation und Absorption sind die mit Abstand wichtigsten Trennverfahren der thermischen Verfahrenstechnik. Ihre große technische Bedeutung resultiert vorwiegend aus der Tatsache, dass nur fluide Phasen beteiligt sind, die besonders leicht zu handhaben sind. Weiter ist die große Dichtedifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit sehr vorteilhaft, da große Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen den Phasen möglich sind, die den Stoffübergang begünstigen, und da nach erfolgtem Stoffübergang die Phasen sehr leicht voneinander getrennt werden können.

Eine bedeutende Sonderstellung nimmt die Rektifikation ein, weil sie als fast einziges Stofftrennverfahren in der Lage ist, ein Flüssigkeitsgemisch vollständig in die reinen Substanzen zu zerlegen. Als Nachteil der Rektifikation wird oft ihr relativ großer Energiebedarf genannt. Dieser hohe Energiebedarf lässt sich jedoch durch vielfältige Maßnahmen, wie z. B. durch stoffliche oder thermische Kopplung der Kolonnen, durch Verwendung von Wärmepumpen oder durch einen vollständigen prozessinternen Wärmeverbund (Pinchtechnologie) reduzieren. Die Rektifikation ist eine hochentwickelte Trenntechnik sowohl hinsichtlich der thermodynamischen Grundlagen (z. B. Datensammlungen von Phasengleichgewichten, kommerzielle Computersoftware für die Kolonnenberechnung) als auch hinsichtlich der appartechnischen Realisierung. Rektifikationskolonnen können in sehr großen Einheiten (Durchmesser bis 10 m, Höhen bis 100 m) gebaut und sicher betrieben werden. Die Kolonneneinbauten (Böden, Schüttungen, Packungen) sind hochentwickelt und sehr wirksam. All diese Gründe führen dazu, dass die Rektifikation bei der Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen das bevorzugte Trennverfahren ist. Wenn ein Stoffgemisch aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften durch Rektifikation zerlegt werden kann, dann ist auch nach Prüfung von Alternativen die Rektifikation in den meisten Fällen das Verfahren der Wahl (Fair 1990).

Die thermodynamische Berechnung der Destillation, Rektifikation und Absorption erfolgt vorteilhafter Weise unter Verwendung von Molanteilen x (in der Flüssigkeit) bzw. y (im Gas) als Konzentrationsmaß, da sich das Phasengleichgewicht damit einfacher formulieren lässt. Dies bedingt auch die Verwendung der Einheit *mol* für die Stoffmengen. Gemäß den internationalen Gepflogenheiten werden in diesem Kapitel die Konzentrationen x und y ohne Tilde geschrieben.

4.1 Destillation

Unter Destillation versteht man die teilweise Verdampfung und anschließende Kondensation engsiedender Gemische. Die Bezeichnung kommt aus dem Lateinischen *destillare* = *herabtröpfeln*. Man bezeichnet damit das Herabtröpfeln des leichtflüchtigen Produktes nach der Kondensation. Durch die Destillation wird ein Flüssigkeitsgemisch in zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zerlegt. Die Gewinnung hochreiner Fraktionen ist mittels einfacher Destillation meist nicht möglich.

4.1.1 Grundlagen

Zunächst sollen die thermodynamischen Grundlagen der Destillation kurz behandelt werden.

4.1.1.1 Betriebsweisen

Es sind folgende unterschiedliche Betriebsweisen der Destillation möglich:

- geschlossene Destillation
- offene Destillation
- Gegenstromdestillation.

Die unterschiedlichen Betriebsweisen sind in Abb. 4.1-1 schematisch dargestellt. Bei der geschlossenen Destillation bleiben die Flüssigkeit und der gesamte gebildete Dampf (Gas) im innigen Kontakt zueinander. Beide Fraktionen stehen beim Austritt aus dem Apparat im stofflichen Gleichgewicht zueinander.

Bei der offenen Destillation wird der gebildete Dampf unmittelbar nach der Entstehung von der Flüssigkeit abgetrennt. Die gewonnenen Fraktionen stehen nach dem Austritt aus dem Apparat nicht im stofflichen Gleichgewicht zueinander. Der Gehalt an Leichtsieder im Dampf ist höher als bei der geschlossenen Destillation.

Bei der Gegenstromdestillation bewegen sich Gas und Flüssigkeit im Gegenstrom zueinander. Die gewonnene Dampffraktion steht im Gleichgewicht zur eintretenden Flüssigkeit. Der Gehalt an Leichtsieder im Dampf ist höher als bei den beiden anderen Betriebsweisen.

Technische Bedeutung haben insbesondere die geschlossene Destillation und die offene Destillation. Die Gegenstromdestillation wird in der Praxis nur in Form der Rektifikation angewendet. Alle Arten der Destillation können kontinuierlich (d. h.

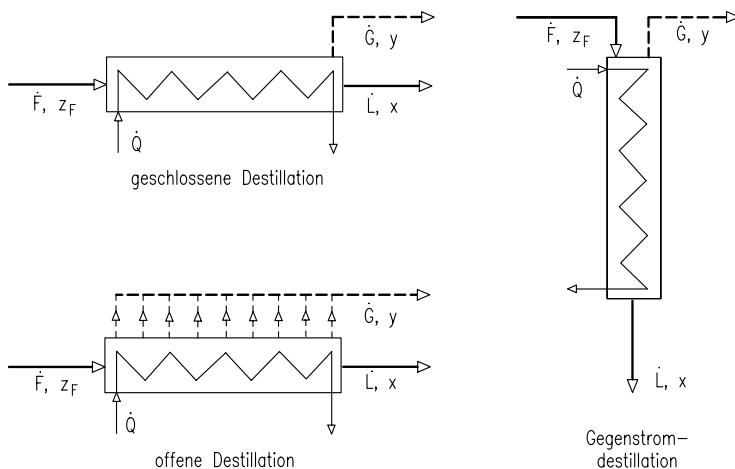


Abb. 4.1-1: Betriebsweisen der Destillation. ————— Flüssigkeit, - - - Dampf.

örtliche Veränderungen der Zustände) oder diskontinuierlich (d. h. zeitliche Veränderungen der Zustände) durchgeführt werden.

Ein zur Destillation analoges Trennverfahren ist die Partialkondensation. Hier wird aus einem Gasgemisch durch Teilkondensation eine flüssige Fraktion abgetrennt. Dabei können ebenfalls die drei unterschiedlichen Betriebsweisen angewendet werden.

4.1.1.2 Phasengleichgewicht

Binäre Gemische

Zunächst sollen drei Sonderfälle des Dampf/flüssig-Phasengleichgewichtes binärer Gemische phänomenologisch behandelt werden. Diese sind A) ideales Verhalten, B) vollständige Mischungslücke in der flüssigen Phase und C) vollständige chemische Reaktion in der flüssigen Phase, siehe Abb. 4.1-2. Hierbei wird mit x der Molanteil in der Flüssigkeit und mit y der Molanteil im Gas bezeichnet. Falls kein Index angegeben ist, bezieht sich der Molanteil auf die leichte Komponente a .

Ideale Gemische (Fall A)

Ideales Verhalten liegt dann vor, wenn sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Molekülen gleicher Art und ungleicher Art nicht wesentlich unterscheiden. Für die Gasphase gilt das Dalton'sche Gesetz:

$$y_a = \frac{p_a}{p_a + p_b} \quad \text{bzw.} \quad p_a = y_a \cdot p_{ges}. \quad (4.1-1)$$

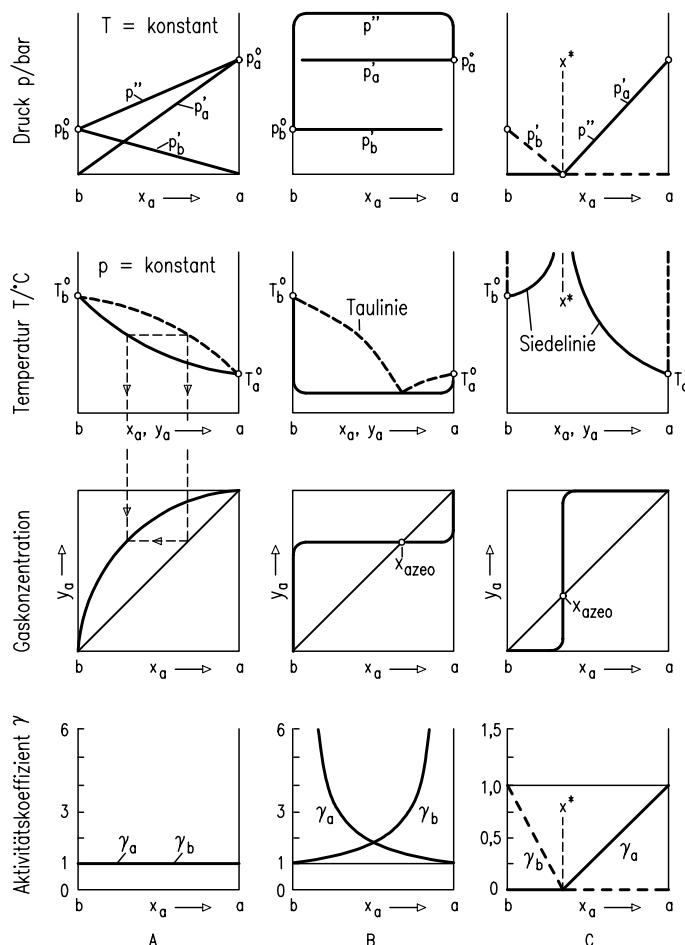


Abb. 4.1-2: Sonderfälle des Dampf/flüssig-Gleichgewichtes binärer Gemische.
A) ideales Verhalten, B) vollständige Entmischung der Flüssigkeit, C) vollständige chemische Reaktion in der Flüssigkeit.

Für die Flüssigphase gilt das Gesetz von Raoult:

$$p_a = x_a \cdot p_a^0 \quad \text{und} \quad p_b = x_b \cdot p_b^0 = (1-x_a) \cdot p_b^0. \quad (4.1-2)$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$y_a^* = \frac{p_a^0 \cdot x_a}{p_a^0 \cdot x_a + p_b^0 \cdot (1-x_a)} \quad \text{mit} \quad p_a^0 \text{ und } p_b^0 = f(T). \quad (4.1-3)$$

Da die Dampfdrücke p_a^0 und p_b^0 stark von der Temperatur abhängen, erfordert die Anwendung obiger Gleichung die Kenntnis der Temperatur. Dies kann vermieden werden, wenn die relative Flüchtigkeit α mit folgender Definition verwendet wird:

$$\alpha_{ab} \equiv p_a^0 / p_b^0. \quad (4.1-4)$$

Damit erhält man für das Gleichgewicht folgende wichtige Beziehungen:

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ab} \cdot x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1) \cdot x_a} \quad \text{bzw.} \quad x_a^* = \frac{\alpha_{ab}^{-1} \cdot y_a}{1 + (\alpha_{ab}^{-1} - 1) \cdot y_a}. \quad (4.1-5)$$

Die relative Flüchtigkeit α_{ab} ist oft unabhängig von der Temperatur. Die obigen Gleichungen ermöglichen somit die Berechnung des Phasengleichgewichtes ohne Kenntnis der jeweils vorliegenden Temperatur.

Gemische mit vollständiger Mischungslücke in der flüssigen Phase (Fall B)

In Gemischen mit vollständiger Mischungslücke hat jede der beiden Substanzen a und b ihren vollen Dampfdruck. Er wird durch die Anwesenheit der anderen Komponente nicht geschwächt wie bei homogenen Gemischen.

$$p_a = p_a^0 \quad \text{und} \quad p_b = p_b^0 \quad (4.1-6)$$

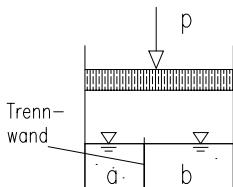


Abb. 4.1-3: Modellmäßige Betrachtung einer vollständigen Mischungslücke in der flüssigen Phase. Die Partialdrücke der beiden Komponenten a und b sind unabhängig davon, wo sich die Trennwand befindet.

Im Bereich der Mischungslücke hat somit der Dampf eine konstante Zusammensetzung $y_a = p_a^0 / (p_a^0 + p_b^0)$. Folglich schneidet die Gleichgewichtslinie die Diagonale des x/y -Diagrammes in Abb. 4.1-2. Am Schnittpunkt ist die Dampfkonzentration y gleich der Flüssigkeitskonzentration x . Die Zusammensetzung, an der diese wichtige Eigenschaft vorliegt, wird als Azeotrop bezeichnet.

Die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz werden durch die Aktivitätskoeffizienten γ_i erfasst. Somit gilt für die Komponenten a und b :

$$p_a = \gamma_a \cdot x_a \cdot p_a^0 = p_a^0 \quad \text{und} \quad p_b = \gamma_b \cdot x_b \cdot p_b^0 = p_b^0. \quad (4.1-7)$$

Daraus folgt für die Aktivitätskoeffizienten der einfache Zusammenhang:

$$\gamma_a = 1/x_a \quad \text{und} \quad \gamma_b = 1/x_b. \quad (4.1-8)$$

Die Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten sind somit größer als 1. Obige Gleichungen geben den Grenzfall für die Aktivitätskoeffizienten an. In der Regel besteht eine zumindest geringe gegenseitige Löslichkeit der Substanzen. Daher geht der Aktivitätskoeffizient γ_i für $x_i = 0$ nicht nach unendlich sondern erreicht einen endlichen Wert, den sogenannten Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ . Dieser Wert kennzeichnet besonders deutlich die Wechselwirkungskräfte zwischen den unterschiedlichen Molekülen.

Die Siedetemperatur in der Mischungslücke wird in einem p^0 -T-Diagramm bestimmt, wobei für eine Komponente die Dampfdruckdifferenz ($p_{ges} - p_i^0$) aufgetragen wird, siehe Abb. 4.1-4. Die Blasenbildung erfolgt im Bereich der Mischungslücke nur direkt an der Flüssig/flüssig-Phasengrenze.

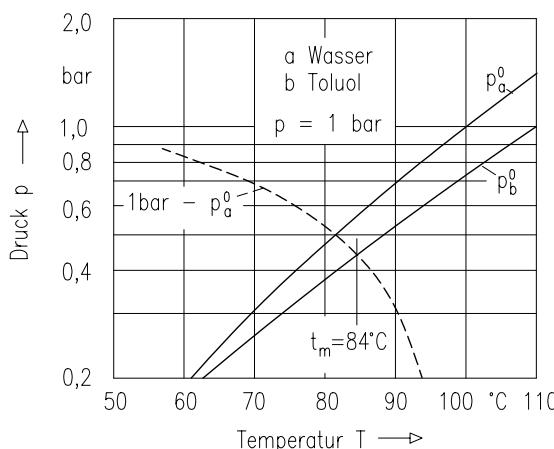
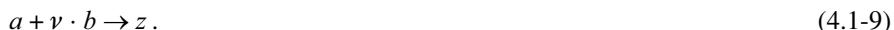


Abb. 4.1-4: Hilfsdiagramm zur Bestimmung der Siedetemperatur eines binären Gemisches mit vollständiger Mischungslücke.

Gemische mit vollständiger chemischer Reaktion in der flüssigen Phase (Fall C)

Im dritten Sonderfall wird unterstellt, dass in der flüssigen Phase zwischen den Komponenten a und b folgende irreversible Reaktion abläuft:



Das Produkt z sei nicht flüchtig ($p_z^0 \approx 0$), so dass am stöchiometrischen Punkt $x_{sa} = 1/(v+1)$ die Siedetemperatur nach unendlich geht. Dort liegt ebenfalls ein Azeotrop vor, das in diesem Fall ein Siedetemperaturmaximum hat. Die Aktivitätskoeffizienten γ_a und γ_b sind in diesem Fall beide kleiner 1.

Azeotrope

Das Auftreten von Azeotropen ist für die Destillation und die Rektifikation von besonderer Bedeutung. Bei der azeotropen Zusammensetzung haben Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung. Gemische verhalten sich am azeotropen Punkt wie reine Substanzen, sie können durch einfache Destillation nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden. Man unterscheidet Maximum-Azeotrope (Siedetemperatur erreicht ein Maximum) und Minimum-Azeotrope (Siedetemperatur erreicht ein Minimum). Bei Vielstoffgemischen existieren auch Sattelpunkt-Azeotrope.

Die meisten realen Gemische zeigen ein Verhalten, das zwischen den bisher dargestellten Extremfällen liegt. Die Abb. 4.1-5 zeigt einige typische Beispiele.

Ternäre Gemische

Für das Gleichgewicht idealer ternärer Gemische gilt:

$$y_a^* = \frac{p_a^0 \cdot x_a}{p_a^0 \cdot x_a + p_b^0 \cdot x_b + p_c^0 \cdot x_c}. \quad (4.1-10)$$

Dabei gelten folgende Definitionen für die relativen Flüchtigkeiten:

$$\alpha_{ac} \equiv p_a^0 / p_c^0 \quad \alpha_{bc} \equiv p_b^0 / p_c^0 \quad \alpha_{cc} \equiv p_c^0 / p_c^0 = 1. \quad (4.1-11)$$

Mit $x_c = 1 - x_a - x_b$ folgt:

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ac} \cdot x_a}{1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_a + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_b} = \frac{\alpha_{ac} \cdot x_a}{N_3}. \quad (4.1-12)$$

Mit N_3 wird der Nenner der Gleichgewichtsbeziehung bezeichnet.

Für die Komponenten b und c gilt:

$$y_b^* = \frac{\alpha_{bc} \cdot x_b}{N_3} \quad \text{und} \quad y_c^* = \frac{x_c}{N_3} \quad \text{oder} \quad y_c^* = 1 - y_a^* - y_b^*. \quad (4.1-13)$$

Vielstoffgemische

Für Vielstoffgemische gilt unter Verwendung der relativen Flüchtigkeit α_{ik} analog:

$$y_i^* = \frac{\alpha_{ik} \cdot x_i}{1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\alpha_{jk} - 1) \cdot x_j}. \quad (4.1-14)$$

Hierin ist k die jeweils schwerste Komponente im System.

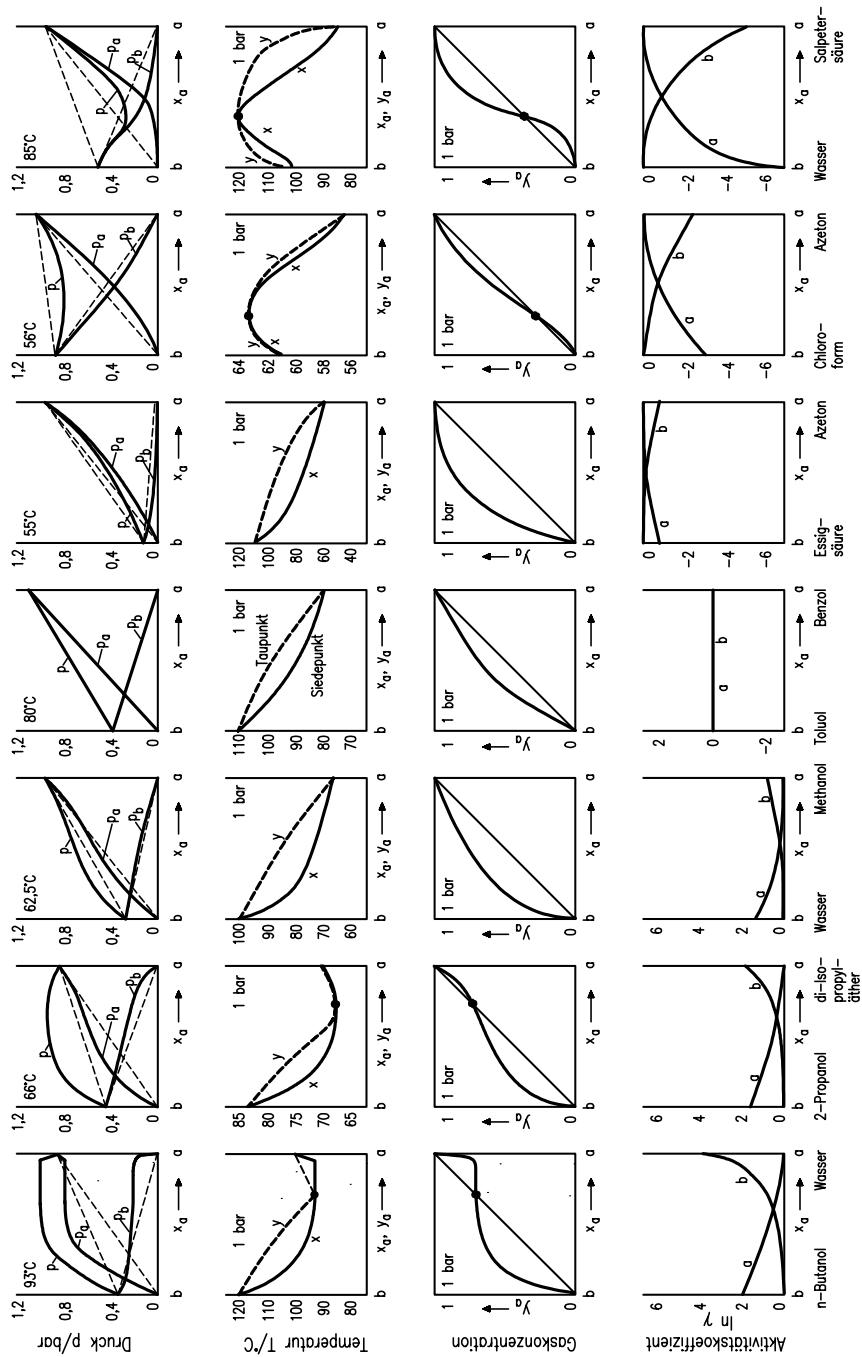


Abb. 4.1-5: Phasengleichgewicht ausgewählter binärer Gemische (Mersmann 1980).

Bei Vielstoffgemischen wird sehr oft anstelle der relativen Flüchtigkeit α_{ik} die Gleichgewichtskonstante K_i gemäß folgender Definition verwendet:

$$K_i \equiv y_i^*/x_i . \quad (4.1-15)$$

Damit lassen sich viele Gesetzmäßigkeiten mathematisch einfacher formulieren. Nachteilig ist jedoch, dass die Gleichgewichtskonstante K_i stark von der Temperatur abhängt, d. h. man muss zusätzlich die Siedetemperatur bzw. Tautemperatur des Gemisches ermitteln.

Angesichts der großen Bedeutung des Phasengleichgewichts gibt es eine sehr umfangreiche Literatur hierzu. Besonders zu erwähnen ist die Dechema Datenbank (Gmehling u. Onken 1977ff), die derzeit einen Umfang von etwa 30 Bänden hat.

4.1.1.3 Siedepunkt, Taupunkt

Im Allgemeinen geht man davon aus, dass sich bei der Destillation die Flüssigkeit am Siedepunkt und das Gas am Taupunkt befinden. Da das Phasengleichgewicht stark von der Temperatur abhängt, müssen bei thermodynamischen Berechnungen oftmals die Siede- und die Tautemperatur ermittelt werden.

Siedepunkt

Eine Flüssigkeit (bestehend aus einer einzigen Substanz) siedet dann, wenn der Dampfdruck p^0 gleich dem Gesamtdruck p_{ges} ist.

$$p^0 = p_{ges} \quad (4.1-16)$$

Für Flüssigkeitsgemische gilt analog: *Die Summe der Partialdrücke aus der Flüssigkeit ist gleich dem Gesamtdruck.*

$$\sum p_i = p_{ges} \quad \text{oder} \quad \sum p_i/p_{ges} = 1 \quad (4.1-17)$$

Mit $p_i/p_{ges} = y_i$ folgt daraus:

$$\sum y_i = 1 . \quad (4.1-18)$$

Obige Gleichung besagt, dass die erste sich bildende Gasblase der Bedingung $\sum y_i = 1$ genügen muss. Bekannt ist aber nicht die Dampfkonzentration y_i sondern die Flüssigkeitskonzentration x_i . Unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten K_i kann die unbekannte Gaskonzentration y_i berechnet werden.

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (4.1-19)$$

Damit folgt die Siedepunktsbedingung:

$$\sum K_i \cdot x_i = 1. \quad (4.1-20)$$

Bei idealen Gemischen gilt:

$$K_i = p_i^0(T)/p_{ges} = f(T, p_{ges}). \quad (4.1-21)$$

Damit folgt:

$$\sum p_i^0(T)/p_{ges} \cdot x_i = 1. \quad (4.1-22)$$

Steigt die Temperatur T oder sinkt der Gesamtdruck p_{ges} , so wird der Siedepunkt überschritten und es bildet sich ein Dampf. Die Dampfbildung durch Druckabsenkung wird als Flashverdampfung bezeichnet.

Die Berechnung des Siedepunktes erfolgt nach folgendem Schema: Zunächst wird die Temperatur T^1 geschätzt. Dann wird der Gesamtdruck p^1 bei dieser Temperatur wie folgt berechnet:

$$\sum x_i \cdot p_i^0(T^1) = p^1. \quad (4.1-23)$$

Ist der so errechnete Druck p^1 nicht gleich dem tatsächlichen Druck p_{ges} , so ist der Schätzwert der Temperatur falsch. Einen besseren Schätzwert für die Siedetemperatur erhält man, indem man im Dampfdruckdiagramm durch den Punkt (p^1, T^1) eine Linie zieht, die näherungsweise parallel zu den Dampfdruckkurven der reinen Substanzen verläuft. Nach wenigen Iterationen ist die folgende Bedingung erfüllt:

$$\sum x_i \cdot \frac{p_i^0}{p_{ges}} = 1. \quad (4.1-24)$$

Die einzelnen additiven Terme in obiger Gleichung stellen direkt die Konzentrationen y_i des Dampfes dar.

Taupunkt

Analog zum Siedepunkt gilt für den Taupunkt die Bedingung:

$$\sum x_i = 1. \quad (4.1-25)$$

Das heißt, der erste sich bildende Tropfen muss in der Zusammensetzung stimmen. Bekannt ist jedoch nicht die Flüssigkeitskonzentration x_i sondern die Dampfkon-

zentration y_i . Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten kann die Unbekannte x_i berechnet werden.

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad \rightarrow \quad x_i = y_i / K_i \quad (4.1-26)$$

Somit gilt für den Taupunkt:

$$\sum y_i / K_i = 1. \quad (4.1-27)$$

Bei idealen Gemischen gilt bekanntlich $K_i = p_i^0(T) / p_{ges}$. Damit erhält man:

$$\sum y_i \cdot \frac{p_{ges}}{p_i^0(T)} = 1. \quad (4.1-28)$$

Durch Temperaturniedrigung oder Druckerhöhung wird der Taupunkt unterschritten und es kommt zur Kondensatbildung. Die einzelnen additiven Terme in obiger Gleichung geben unmittelbar die Konzentrationen x_i der Flüssigkeit an.

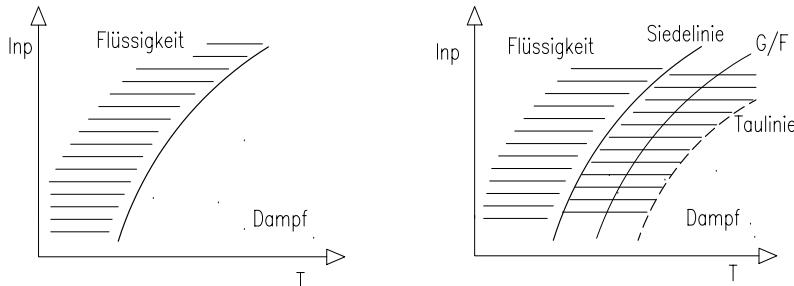


Abb. 4.1-6: Grenzen zwischen Dampf und Flüssigkeit bei Einstoff- und Mehrstoffsystemen.

Hinweis: Bei reinen Substanzen sind Siedelinie und Taulinie identisch. Sie bilden die Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit, siehe Abb. 4.1-6. Bei Stoffgemischen befindet sich zwischen Siede- und Taulinie ein Übergangsbereich, in dem ein Dampf/Flüssigkeits-Gemisch vorliegt

4.1.2 Kontinuierliche geschlossene Destillation

Die geschlossene Destillation wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt. Sie erlaubt die Zerlegung eines Flüssigkeitsgemisches in zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

4.1.2.1 Binäre Gemische

Die Berechnung der kontinuierlichen Destillation erfolgt mit Mengen- und Stoffbilanzen:

$$\dot{F} = \dot{G} + \dot{L} \quad \text{und} \quad \dot{F} \cdot z_F = \dot{G} \cdot y + \dot{L} \cdot x. \quad (4.1-29)$$

Daraus folgt die Gleichung der Arbeitslinie:

$$y = -\dot{L}/\dot{G} \cdot x + (1 + \dot{L}/\dot{G}) \cdot z_F. \quad (4.1-30)$$

Obige Gleichung formuliert einen linearen Zusammenhang zwischen der Dampf- und Flüssigkeitskonzentration. Für das Gleichgewicht gilt:

$$y^* = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x}. \quad (4.1-31)$$

Aus den obigen Gleichungen folgt:

$$x = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4 \cdot A \cdot z_F}}{2 \cdot A} \quad \text{mit} \quad A = (\alpha - 1) \cdot \left(1 - \frac{\dot{G}}{\dot{F}}\right) \quad \text{und}$$

$$B = 1 + (\alpha - 1) \cdot \left(\frac{\dot{G}}{\dot{F}} - z_F\right). \quad (4.1-32)$$

Meist wird der Schnittpunkt der Arbeitslinie mit der Gleichgewichtskurve grafisch bestimmt. Hierzu wird die Ausgangszusammensetzung z_F in Abb. 4.1-7 auf der Diagonalen markiert und durch diesen Punkt eine Gerade mit der Steigung $-\dot{L}/\dot{G}$ (d. h. Verhältnis der gebildeten Flüssigkeits- und Dampfmengen) eingezeichnet.

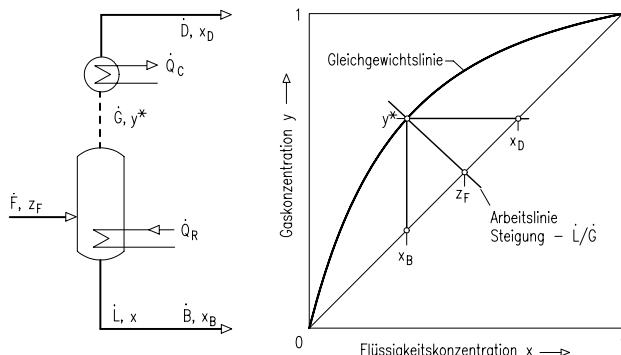


Abb. 4.1-7: Prinzipschema der kontinuierlichen Destillation und graphische Bestimmung der Konzentrationen der gebildeten Fraktionen.

Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Gleichgewichtskurve ergibt die Zusammensetzungen des Dampfes y und der Flüssigkeit x .

4.1.2.2 Vielstoffgemische

Die kontinuierliche Destillation von Vielstoffgemischen kann in analoger Weise berechnet werden. Die Mengen- und Stoffbilanzen lauten:

$$\dot{F} = \dot{L} + \dot{G} \quad \text{und} \quad \dot{F} \cdot z = \dot{L} \cdot x + \dot{G} \cdot y. \quad (4.1-33)$$

Daraus folgt:

$$y = z \cdot \left(1 + \frac{\dot{L}}{\dot{G}}\right) - x \cdot \frac{\dot{L}}{\dot{G}}. \quad (4.1-34)$$

Für das Gleichgewicht gilt bei Verwendung der Gleichgewichtskonstanten K :

$$y = K \cdot x \quad \rightarrow \quad x = y/K. \quad (4.1-35)$$

Daraus folgt:

$$y = \frac{z \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G})}{1 + (\dot{L}/\dot{G}) \cdot 1/K} \quad \text{für jede Komponente } i. \quad (4.1-36)$$

Mit der Bedingung $\sum y_i = 1$ erhält man:

$$\sum \frac{z_i \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G})}{1 + 1/K_i \cdot \dot{L}/\dot{G}} = 1 \quad \text{oder} \quad \sum \frac{z_i \cdot K_i}{1 + \dot{G}/\dot{F} \cdot (K_i - 1)} = 1. \quad (4.1-37)$$

Bei vorgegebenen Werten von Temperatur, Druck und Gesamtzusammensetzung z_i lässt sich aus obiger Beziehung der Term \dot{L}/\dot{G} bzw. \dot{G}/\dot{F} ermitteln. Die einzelnen Summanden beschreiben die Konzentration y_i des Gases. Die Konzentration x_i der Flüssigkeit folgt aus:

$$x_i = y_i/K_i. \quad (4.1-38)$$

Daraus werden die Mengen \dot{L}, \dot{G} (mit \dot{G} = Destillat) und die Konzentrationen y, x bestimmt. Die Auswertung der *Gleichung* (4.1-37) ist nur iterativ möglich. Mit Vorteil wendet man hier das Newton'sche Näherungsverfahren an (siehe z. B. Stichlmair und Fair 1998).

Energiebedarf der Destillation

Der Energiebedarf der Destillation errechnet sich aus einer Enthalpiebilanz um die Destillationseinheit. Es gilt:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{F}} = c_L \cdot (T - T_F) + \frac{\dot{G}}{\dot{F}} \cdot \sum (y_i \cdot r_i). \quad (4.1-39)$$

Hierin bezeichnet r_i die molare Verdampfungsenthalpie, die stark von der Temperatur abhängt und für die einzelnen Komponenten i sehr unterschiedlich sein kann.

4.1.2.3 Flashdestillation

Das Grundprinzip der Destillation besteht darin, ein Flüssigkeitsgemisch partiell zu verdampfen, wobei Dampf und Flüssigkeit unterschiedliche Konzentrationen haben. Diese partielle Verdampfung erfolgt in der Regel durch Wärmezufuhr. Sie kann aber auch durch Druckabsenkung an einer Drossel bewerkstelligt werden (Abb. 4.1-8), da der Siedepunkt eines Flüssigkeitsgemisches stark vom Gesamtdruck abhängt. Dabei kommt es zu einem signifikanten Temperaturabfall, da der gebildete Dampf einen höheren Energieinhalt hat. Basis für die Berechnung sind wiederum die Mengenbilanz, die Stoffbilanz und das Phasengleichgewicht. Daraus folgt:

$$\sum \frac{z_i \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G})}{1 + 1/K_i \cdot \dot{L}/\dot{G}} = 1 \quad \text{oder} \quad \sum \frac{z_i \cdot K_i}{1 + \dot{G}/\dot{F} \cdot (K_i - 1)} = 1. \quad (4.1-40)$$

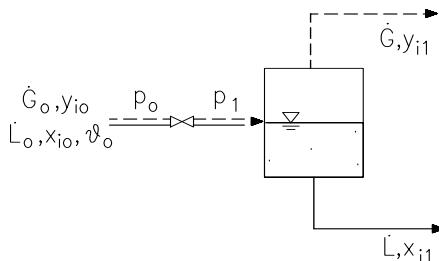


Abb. 4.1-8: Schema einer Flashdestillation.

Zusätzlich ist bei der Flashdestillation die Enthalpiebilanz zu beachten, da an einer Drossel die Enthalpie konstant bleibt.

$$\dot{L}_0 \cdot c_L \cdot \vartheta_0 + \sum \dot{G}_0 \cdot y_{i0} \cdot (c_L \cdot \vartheta_0 + r_i(\vartheta_0)) = \dot{L} \cdot c_L \cdot \vartheta + \sum \dot{G} \cdot y_i \cdot (c_L \cdot \vartheta + r_i(\vartheta)) \quad (4.1-41)$$

Nach einigen Umformungen erhält man:

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{\dot{G} \cdot \sum y_i \cdot r_i(\vartheta) - \dot{G}_0 \cdot \sum y_{i0} \cdot r_i(\vartheta_0)}{\dot{F} \cdot c_L}. \quad (4.1-42)$$

Liegt vor der Drossel nur eine Flüssigkeit vor, so vereinfacht sich obige Gleichung:

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{\dot{G} \cdot \sum y_i \cdot r_i(\vartheta)}{\dot{F} \cdot c_L}. \quad (4.1-43)$$

Diese Gleichungen ermöglichen die Bestimmung des Temperaturabfalls an einer Drossel.

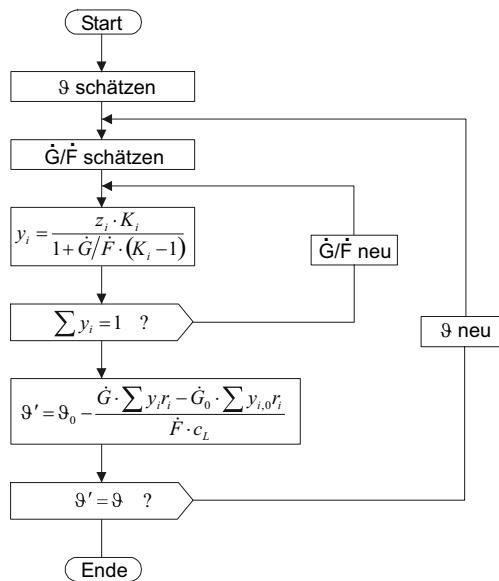


Abb. 4.1-9: Schema zur Berechnung der Flashdestillation.

Aus der Kenntnis der Gesamtzusammensetzung z_i und der Temperatur können die gebildete Dampfmenge, die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes nach dem in Abb. 4.1-9 gezeigten Schema berechnet werden. Es handelt sich um zwei ineinander verschachtelte Iterationen, so dass die Berechnung relativ langwierig ist.

Anwendungsbeispiel: Gaszerlegung mittels Partialkondensation

Die Abb. 4.1-10 zeigt einen Prozess zur Abtrennung von Stickstoff aus Erdgas mittels Partialkondensation. Das Erdgas wird gegen die Zerlegungsprodukte abgekühlt und teilweise verflüssigt. Dann erfolgt eine Drosselung, die zu einer weiteren

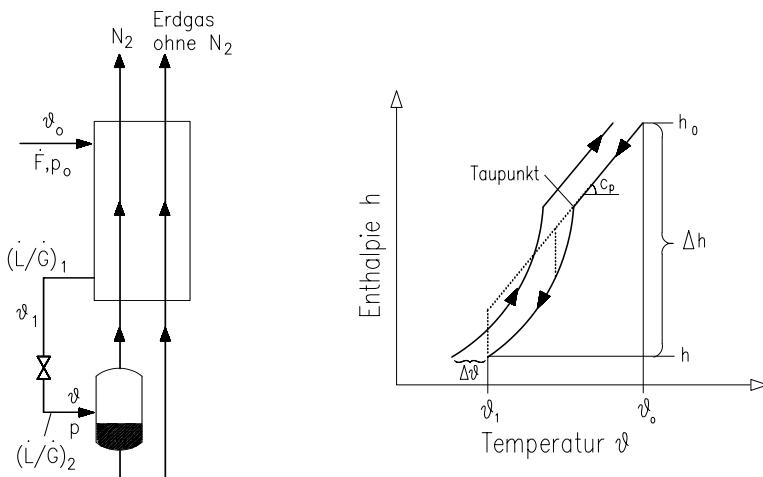


Abb. 4.1-10: Stickstoffabtrennung aus Erdgas mittels Partialkondensation.

Abkühlung des Systems führt. In einem Abscheider werden die Gasphase (überwiegend Stickstoff) und die flüssige Phase (überwiegend Erdgas) voneinander getrennt. Die beiden Fraktionen werden gegen das warme Rohgas angewärmt.

Der gesamte Prozess kann mit den bisher dargelegten Beziehungen berechnet werden. Besonders aufwändig ist die punktweise Berechnung der Abkühl- und Anwärmkurven des Enthalpie-Temperatur-Diagramms, die im rechten Teil der Abb. 4.1-10 qualitativ dargestellt sind.

4.1.3 Diskontinuierliche offene Destillation, Batchdestillation

Bei der offenen Destillation wird der frisch gebildete Dampf sofort aus dem System abgezogen. Sie wird technisch meist chargenweise, also diskontinuierlich durchgeführt. Dabei verändert sich der Zustand im Vorlagenbehälter mit der Zeit. Dieser Prozess wird als Batchdestillation bezeichnet.

4.1.3.1 Batchdestillation binärer Gemische

Die Abb. 4.1-11 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Batchdestillation. Das gesamte Ausgangsgemisch wird in einem Behälter vorgelegt, der kontinuierlich beheizt wird. Nach Erreichen des Siedepunktes bildet sich ein Dampf, der stetig aus dem Behälter abgezogen wird. Auf diese Weise ändern sich die Menge und die Konzentration der Flüssigkeit im Vorlagenbehälter mit der Zeit. Der gebildete Dampf hat ebenfalls eine zeitlich veränderliche Zusammensetzung.

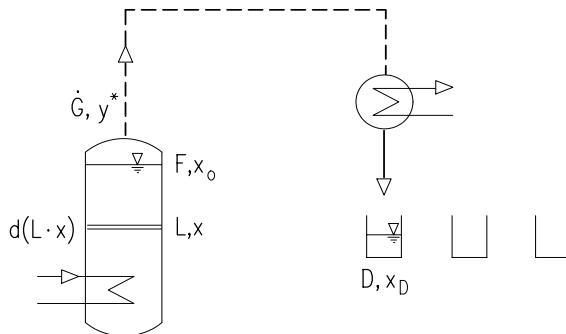


Abb. 4.1-11: Schema der Batchdestillation.

Mengenbilanz für ein differentielles Zeitelement dt :

$$\dot{G} \cdot dt + dL = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dG}{dt} \cdot dt + dL = 0. \quad (4.1-44)$$

Daraus folgt:

$$dG + dL = 0 \quad \Rightarrow \quad dG = -dL. \quad (4.1-45)$$

Stoffbilanz (für jede Komponente i):

$$\dot{G} \cdot y_i^* \cdot dt + d(L \cdot x_i) = 0. \quad (4.1-46)$$

Mit $\dot{G} = dG/dt$ folgt:

$$\frac{dG}{dt} \cdot dt \cdot y_i^* + dL \cdot x_i + L \cdot dx_i = 0. \quad (4.1-47)$$

Nach einigen Umformungen erhält man:

$$\frac{dx_i}{y_i^* - x_i} = \frac{dL}{L}. \quad (4.1-48)$$

Dies ist die bekannte *Rayleigh-Gleichung* (Lord Rayleigh 1902). Hierbei steht die Dampfkonzentration y_i^* im Gleichgewicht zur Flüssigkeitskonzentration x_i .

Für die Lösung der Differentialgleichung muss die Gleichgewichtsbeziehung $y^* = f(x)$ bekannt sein. Bei idealem Verhalten des Gemisches gilt:

$$y^* = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x}. \quad (4.1-49)$$

Damit folgt:

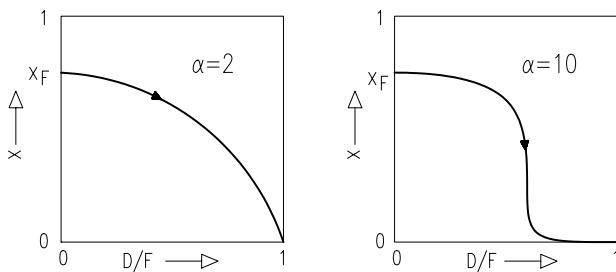


Abb. 4.1-12: Verlauf der Flüssigkeitskonzentration im Vorlagenbehälter bei unterschiedlichen Werten der relativen Flüchtigkeit.

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{\frac{x \cdot \alpha}{1 + x \cdot (\alpha - 1)} - x}. \quad (4.1-50)$$

Obige Beziehung kann direkt integriert werden:

$$\frac{L}{F} = \left(\frac{x}{x_F} \right)^{1/(\alpha-1)} \cdot \left(\frac{1-x_F}{1-x} \right)^{\alpha/(\alpha-1)}. \quad (4.1-51)$$

Eine Auswertung dieser Beziehung zeigt die Abb. 4.1-12 für unterschiedliche Werte der relativen Flüchtigkeit α .

Die mittlere Konzentration des Destillates folgt aus einer Mengen- und Stoffbilanz:

$$D = F - L \quad \text{und} \quad D \cdot y_m = F \cdot x_F - L \cdot x. \quad (4.1-52)$$

Aus beiden Beziehungen folgt schließlich:

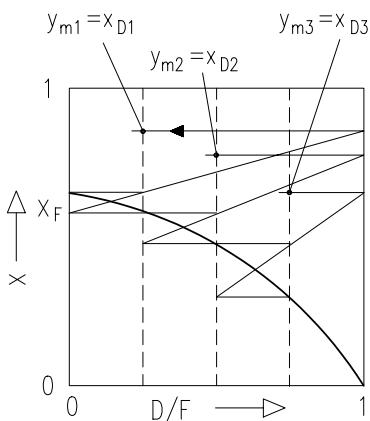


Abb. 4.1-13: Graphische Bestimmung der mittleren Destillatzusammensetzung einer Batchdestillation bei mehrfachem Wechsel der Destillatbehälter.

$$y_m = x + \frac{x_F - x}{D/F} . \quad (4.1-53)$$

Der mathematische Zusammenhang kann graphisch interpretiert werden. Die unterschiedlichen Fraktionen eines gesamten Prozesses bestimmen sich durch eine wiederholte Anwendung der Konstruktion, wie sie in Abb. 4.1-13 gezeigt ist. Hierbei ist unterstellt, dass die Sammelbehälter für das Destillat während des Prozessablaufes mehrfach gewechselt werden.

4.1.3.2 Batchdestillation ternärer Gemische

Die Rayleigh-Gleichung gilt für jede Komponente des Gemisches. Für ein ternäres Gemisch lässt sich formulieren:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_a}{y_a^* - x_a} \quad \text{und} \quad \frac{dL}{L} = \frac{dx_b}{y_b^* - x_b} . \quad (4.1-54)$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \frac{y_a^* - x_a}{y_b^* - x_b} . \quad (4.1-55)$$

Das ist die Gleichung der sogenannten *Residuumlinie der Flüssigkeit*. Sie beschreibt die Zustandsänderung der Flüssigkeit im Vorlagenbehälter während des

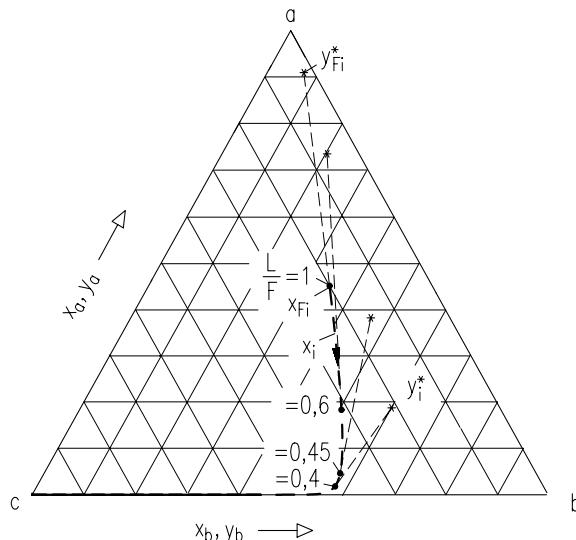


Abb. 4.1-14: Verlauf der Residuumlinie im Dreieckdiagramm.

Prozessablaufes. Die Abb. 4.1-14 zeigt den typischen Verlauf der Residuumlinie im Dreieckdiagramm. Die jeweiligen Dampfzustände liegen auf einer Tangente an an die Residuumlinie.

Üblicher ist es, den Verlauf der Konzentrationen über dem verdampften Anteil D/F darzustellen, siehe Abb. 4.1-15. In dieser Darstellung wird deutlich, dass die mittelsiedende Komponente b ein Konzentrationsmaximum durchläuft. Dies ist eine Eigenschaft, die insbesondere bei der Rektifikation von Vielstoffgemischen von großer Bedeutung ist.

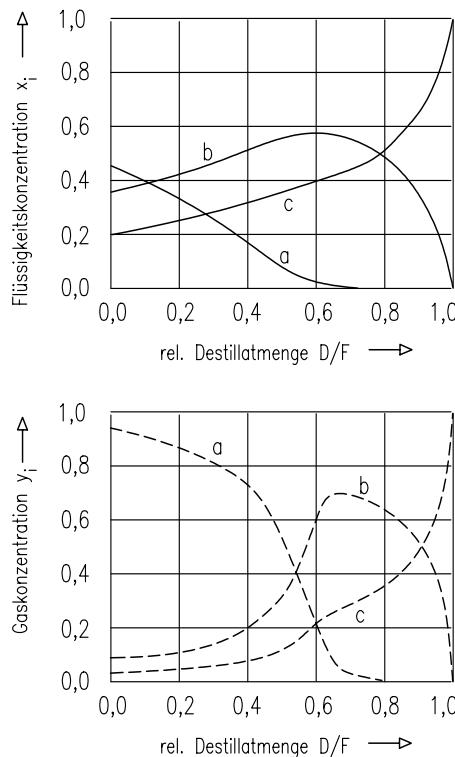


Abb. 4.1-15: Verlauf der Konzentrationen im Destillat und in der Vorlage.

4.2 Rektifikation

Die Bezeichnung *Rektifikation* kommt aus dem Lateinischen *recte facere = berichten, verbessern*. Man versteht darunter die Konzentrationsänderung, die über die der einfachen Destillation hinausgeht. Die Rektifikation ist ein sehr leistungsfähig-

ges Trennverfahren, das sich gegenüber anderen Trennverfahren dadurch auszeichnet, dass es hochreine Fraktionen erzeugen kann (z. B. Perry et al. 1997).

4.2.1 Grundlagen

Im Prinzip ist die Rektifikation eine wiederholte Destillation, wie in Abb. 4.2-1 gezeigt ist. Die Konzentrationen der Phasen nach jedem Destillationsschritt können aus dem Arbeitsdiagramm im rechten Teil der Abb. 4.2-1 bestimmt werden. Bei Wahl einer hinreichend großen Zahl von Destillationsstufen können die zwei Fraktionen \dot{D} und \dot{B} mit hoher Reinheit gewonnen werden. Dabei wird allerdings nur ein kleiner Teil des Ausgangsgemisches in die gewünschte Fraktionen zerlegt. Es entstehen viele Nebenprodukte, die nicht den Spezifikationen entsprechen.

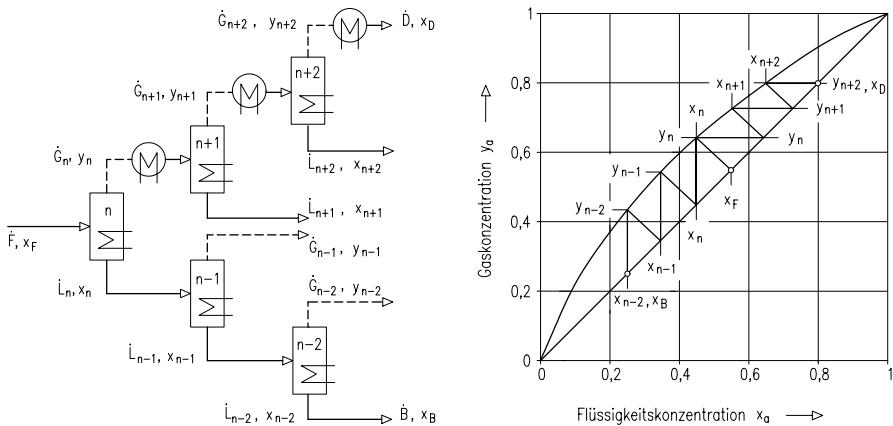


Abb. 4.2-1: Grundschema der wiederholten Destillation.

Der Prozess der wiederholten Destillation kann durch zwei Maßnahmen wesentlich verbessert und vereinfacht werden. Die erste Maßnahme besteht in der Rückführung der vielen Nebenströme \dot{L} im oberen Teil und \dot{G} im unteren Teil der Destillationskaskade. Dadurch steigt die Ausbeute des Prozesses an Produkten \dot{D} und \dot{B} signifikant an. Die zweite Maßnahme besteht in dem Verzicht auf die Kondensatoren und Verdampfer in den Zwischenstufen. Dampf und Flüssigkeit werden direkt miteinander in Kontakt gebracht, wie in Abb. 4.2-2 gezeigt ist.

Das Schema der Abb. 4.2-2 ist im Prinzip identisch mit dem in Abb. 4.2-3 gezeigten Prozess. Die einzelnen Destillationsstufen sind lediglich direkt übereinander angeordnet, so dass sie eine Gegenstromkaskade, d. h. eine Gegenstromkolonne bilden (Sattler 1988). Eine Bilanz um den Kopf der Kolonne liefert:

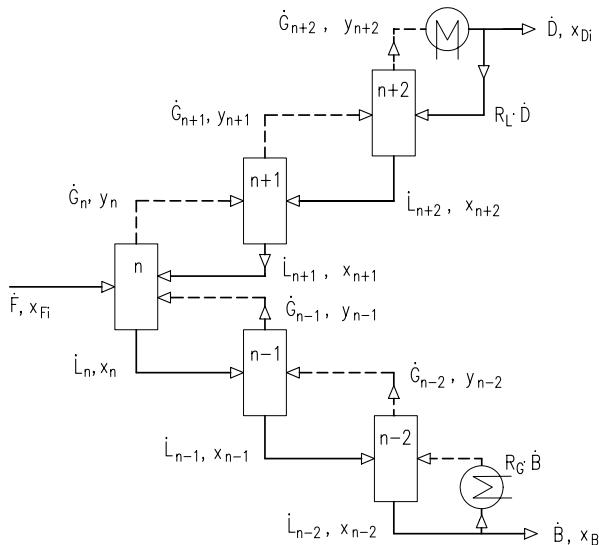


Abb. 4.2-2: Vereinfachtes Schema der wiederholten Destillation.

$$y_{n-1} = \frac{\dot{L}_n}{\dot{G}_{n-1}} \cdot x_n + \frac{\dot{G}_0}{\dot{G}_{n-1}} \cdot y_0 - \frac{\dot{L}_0}{\dot{G}_{n-1}} \cdot x_0. \quad (4.2-1)$$

Diese Beziehung wird als Arbeitslinie bezeichnet, die einen Zusammenhang zwischen Flüssigkeits- und Dampfkonzentration beschreibt. Dieser Zusammenhang ist im rechten Teil der Abb. 4.2-3 graphisch dargestellt. Ferner zeigt dieses Diagramm die Gleichgewichtslinie. Beide Linien dürfen sich nicht berühren oder schneiden. Abstand und Länge dieser beiden Linien kennzeichnen die Trennschwierigkeit, die entweder als Zahl der *Gleichgewichtsstufen* oder als Zahl der *Übergangseinheiten* ausgedrückt werden kann. Je größer diese Kennzahlen sind, umso höher muss die Kolonne sein.

Konzept der Gleichgewichtsstufen

Das Konzept der Gleichgewichtsstufen folgt unmittelbar aus der Vorstellung einer wiederholten Destillation. Die Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen ist um so größer, je reiner die beiden Fraktionen sein sollen. Für den Sonderfall, dass im x/y -Diagramm der Abb. 4.2-3 die Arbeitslinie und die Gleichgewichtslinie Geraden sind, kann die Zahl der Gleichgewichtsstufen n direkt mit folgender Beziehung berechnet werden:

$$n = \frac{1}{\ln J} \cdot \ln \left[\left(1 - \frac{1}{J} \right) \cdot Q + 1 \right]. \quad (4.2-2)$$

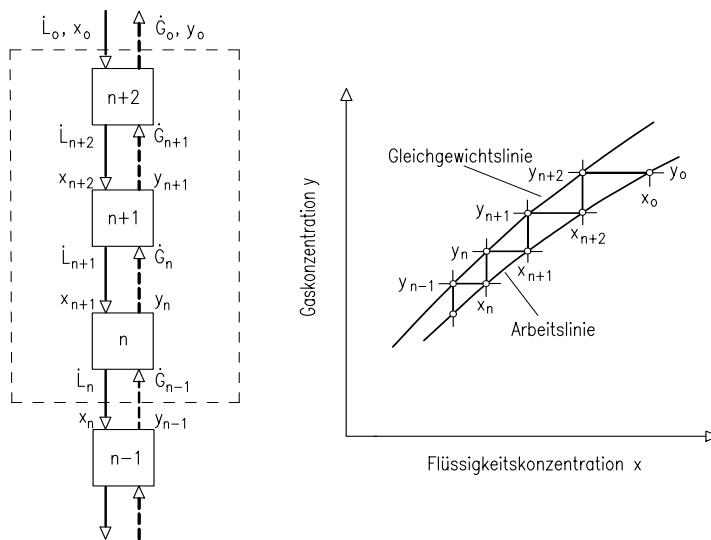


Abb. 4.2-3: Gegenstromkaskade, Prinzip der Gegenstromkolonne.

Hierin sind J das Verhältnis der Steigungen der von Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie und Q das Verhältnis der gewünschten Konzentrationsänderungen zur Konzentrationsdifferenz am oberen oder unteren Kolonnenende.

Konzept der Übergangseinheiten

Das Konzept der Übergangseinheiten basiert auf der Basisgleichung für den Stoffübergang, die besagt, dass der übergehende Stoffstrom direkt proportional der Konzentrationsdifferenz $y^* - y$ ist. Dabei wird die gewünschte Konzentrationsänderung dy auf die jeweilige treibende Konzentrationsdifferenz bezogen.

$$N_{OG} = \int_{y^*}^{y^*} \frac{1}{y^* - y} dy \quad (4.2-3)$$

Hierin ist $y^* - y$ der vertikale Abstand zwischen Gleichgewichtslinie und Arbeitslinie in Abb. 4.2-3. Sind beide Linien Geraden, so erhält man:

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - 1/J} \cdot \ln \left[\left(1 - \frac{1}{J} \right) \cdot Q + 1 \right]. \quad (4.2-4)$$

Vergleich der beiden Konzepte

Das Konzept der Gleichgewichtsstufen und das Konzept der Übergangseinheiten sind im Prinzip gleichwertig. Das Konzept der Gleichgewichtsstufen wird jedoch in

der Praxis bevorzugt angewendet, da es einfacher und anschaulicher ist. Es existiert folgender Zusammenhang:

$$N_{OG} = n \cdot \frac{\ln(1/J)}{1/J - 1} \quad \text{mit} \quad J = \frac{m}{\dot{L}/\dot{G}}. \quad (4.2-5)$$

Sind Arbeitslinie und Gleichgewichtslinie parallele Geraden, so ist die Zahl der Übergangseinheiten N_{OG} gleich der Zahl der Gleichgewichtsstufen n .

4.2.2 Kontinuierliche Rektifikation

Die Rektifikation wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, insbesondere dann, wenn große Stoffströme zerlegt werden sollen.

4.2.2.1 Rektifikation binärer Gemische

Die Gesetzmäßigkeiten der kontinuierlichen Rektifikation können am einfachsten am Sonderfall der Zerlegung binärer Gemische behandelt werden.

Berechnung der Rektifikation mit Stoffbilanzen

Bei Gemischen, deren Bestandteile ähnlich große Werte der molaren Verdampfungsenthalpien besitzen, ist die thermodynamische Berechnung allein mit Stoffbilanzen möglich. In Abb. 4.2-4 sind mehrere Bilanzkreise eingezeichnet, mit deren Hilfe die maßgeblichen Gesetzmäßigkeiten hergeleitet werden können.

Bilanz I um die Kolonne

Die Mengenbilanz und die Stoffbilanz für die leichte Komponente liefern:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{B} \quad \text{und} \quad \dot{F} \cdot z_F = \dot{D} \cdot x_D + \dot{B} \cdot x_B. \quad (4.2-6)$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\dot{D} = \dot{F} \cdot \left(\frac{z_F - x_B}{x_D - x_B} \right) \quad \text{oder} \quad \dot{B} = \dot{F} \cdot \left(\frac{x_D - z_F}{x_D - x_B} \right). \quad (4.2-7)$$

Mit diesen Beziehungen können nach Spezifikation den Produktkonzentrationen die Mengen an Kopf- und Sumpfprodukt berechnet werden.

Bilanz II um den Kopf der Kolonne

Die Bilanzen ergeben in diesem Fall:

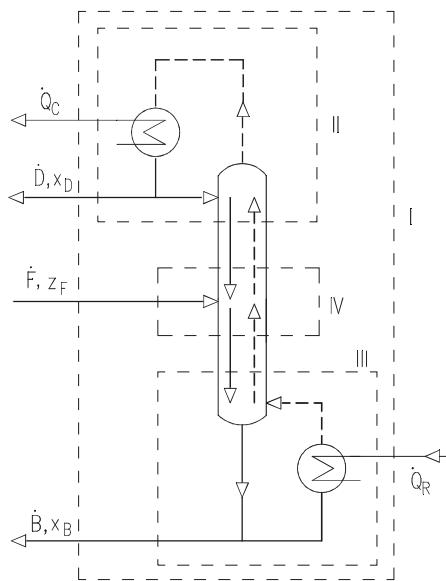


Abb. 4.2-4: Schema einer Rektifikationskolonne mit Bilanzkreisen.

$$\dot{G} = \dot{L} + \dot{D} \quad \text{und} \quad \dot{G} \cdot y = \dot{L} \cdot x + \dot{D} \cdot x_D. \quad (4.2-8)$$

Daraus folgt die Gleichung der Arbeitslinie im oberen Teil der Kolonne (Verstärkungsteil):

$$y = \frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot x + \left(1 - \frac{\dot{L}}{\dot{G}}\right) \cdot x_D. \quad (4.2-9)$$

Der Term \dot{L}/\dot{G} wird als inneres Rückflussverhältnis bezeichnet. Üblicher ist die Verwendung des äußeren Rückflussverhältnisses R_L gemäß der Definition:

$$R_L \equiv \dot{L}/\dot{D}. \quad (4.2-10)$$

Mit $\dot{G} = \dot{L} + \dot{D}$ folgt:

$$y = \frac{R_L}{R_L + 1} \cdot x + \frac{1}{R_L + 1} \cdot x_D. \quad (4.2-11)$$

Dies ist die Gleichung der *Arbeitslinie des Verstärkungsteils* der Kolonne.

Bilanz III um den Kolonnensumpf

Für den unteren Teil der Kolonne (Abtriebsteil) erhält man in analoger Weise aus den Mengen und Stoffbilanzen:

$$y = \frac{\dot{L}}{\dot{G}} \cdot x + \left(1 - \frac{\dot{L}}{\dot{G}}\right) \cdot x_B . \quad (4.2-12)$$

Das äußere Aufdampfverhältnis ist definiert zu:

$$R_G \equiv \dot{G}/\dot{B} . \quad (4.2-13)$$

Mit $\dot{L} = \dot{G} + \dot{B}$ folgt:

$$y = \frac{R_G + 1}{R_G} \cdot x - \frac{1}{R_G} \cdot x_B . \quad (4.2-14)$$

Dies ist die Gleichung der *Arbeitslinie des Abtriebsteils* der Kolonne.

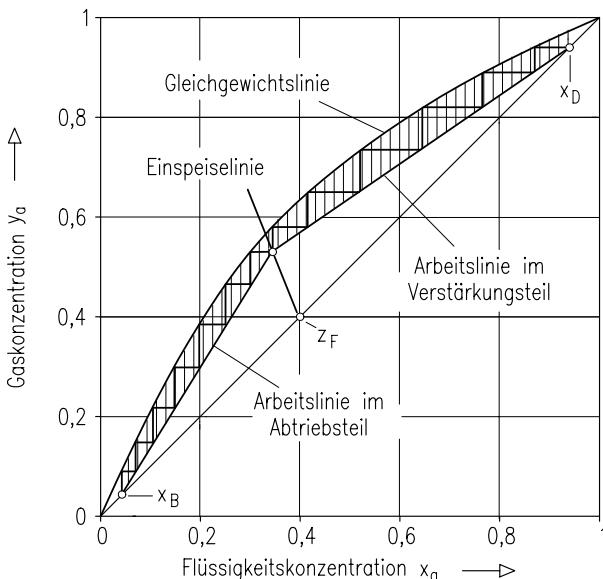


Abb. 4.2-5: McCabe-Thiele-Diagramm der Zweistoffrektifikation mit Konstruktion der Gleichgewichtsstufen.

In Abb. 4.2-5 sind die Arbeitslinien des Verstärkungs- und des Abtriebsteils der Kolonne in ein x/y -Diagramm eingezeichnet. Dieses Diagramm wird in der Literatur als *McCabe-Thiele-Diagramm* bezeichnet. Die Schnittpunkte der Arbeitslinien mit der Diagonalen liegen bei der Konzentration des Kopfproduktes x_D und der des Sumpfproduktes x_B . Die Steigung der Arbeitslinien beträgt $R_L/(R_L + 1)$ bzw. $(R_G + 1)/R_G$. Die Arbeitslinien dürfen die Gleichgewichtskurve weder berühren noch schneiden. Dies kann durch entsprechende Wahl des Rückflusses bzw. Aufdampfverhältnisses sichergestellt werden.

Zwischen dem Aufdampfverhältnis R_G und dem Rückflussverhältnis R_L gilt folgender Zusammenhang (z. B. Stichlmair und Fair 1998):

$$R_G = \frac{(\dot{D}/\dot{F}) \cdot (R_L + 1) - (1 - q_F)}{1 - (\dot{D}/\dot{F})}. \quad (4.2-15)$$

Hierin kennzeichnet q_F den kalorischen Zustand des Feeds gemäß folgender Definition:

$$q_F \equiv \dot{L}_F/\dot{F}. \quad (4.2-16)$$

Der Zahlenwert von q_F gibt den Anteil der Flüssigkeit im Feed an. Für siedende Flüssigkeiten gilt $q_F = 1$ und für gesättigten Dampf $q_F = 0$. Auch Zwischenzustände können durch q_F gekennzeichnet werden. Der kalorische Zustand des Feeds kann auch mit Enthalpien definiert werden:

$$q_F = \frac{\text{zum Erzeugen eines gesättigten Dampfes benötigte Enthalpie}}{\text{Verdampfungsenthalpie}}. \quad (4.2-17)$$

Dabei ergeben sich Werte für $q_F > 1$ für unterkühlte Flüssigkeiten und $q_F < 0$ für überhitzten Dampf.

Einspeiselinie

Die beiden Arbeitslinien schneiden sich im McCabe-Thiele-Diagramm der Abb. 4.2-5 auf einer Geraden, die als Einspeiselinie bezeichnet wird. Sie kann direkt berechnet werden. Hierzu werden Mengen- und Stoffbilanzen an der Feedstelle formuliert. Die Mengen- und Stoffbilanzen des Bilanzkreises IV in Abb. 4.2-4 ergeben:

$$\dot{F} \cdot z_F + \dot{L} \cdot x + \dot{G}' \cdot y = \dot{G} \cdot y + \dot{L}' \cdot x. \quad (4.2-18)$$

Hierbei kennzeichnen \dot{G}' und \dot{L}' die Stoffströme direkt unter der Einspeisestelle.

Mit $\dot{L}_F = \dot{F} \cdot q_F$ und $\dot{G}_F = \dot{F} \cdot (1 - q_F)$ folgt die *Gleichung der Einspeiselinie*:

$$y = - \frac{q_F}{1 - q_F} \cdot x + \frac{z_F}{1 - q_F}. \quad (4.2-19)$$

Die Abb. 4.2-6 zeigt die Einspeiselinie für verschiedene Werte des kalorischen Zustands q_F . Sie schneidet die Diagonale bei der Feedzusammensetzung z_F .

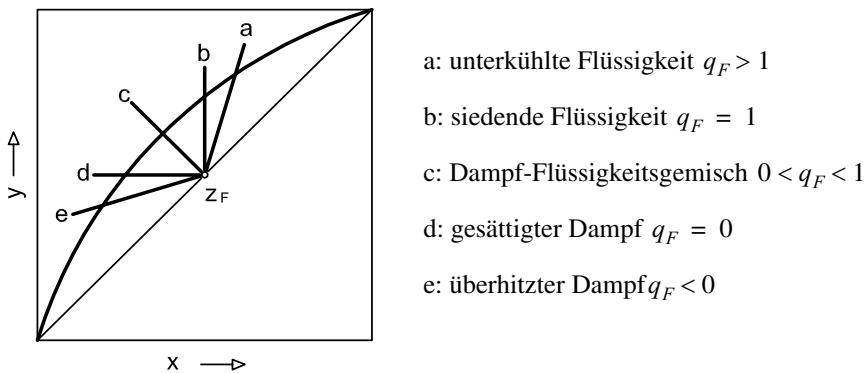


Abb. 4.2-6: Lage der Einspeiselinie für unterschiedliche kalorische Zustände des Feeds.

Mehrfache Einspeisung

Vielfach erfolgt eine mehrfache Feedeinspeisung in die Kolonne. An jeder Feedstelle ändern sich die internen Mengenströme \dot{G} bzw. \dot{L} . Da die Steigung der Arbeitslinie gleich \dot{L}/\dot{G} ist, ergibt sich an jeder Einspeisestelle und an jedem Seitenabzug ein Knick in der Arbeitslinie, wie in Abb. 4.2-7 gezeigt ist.

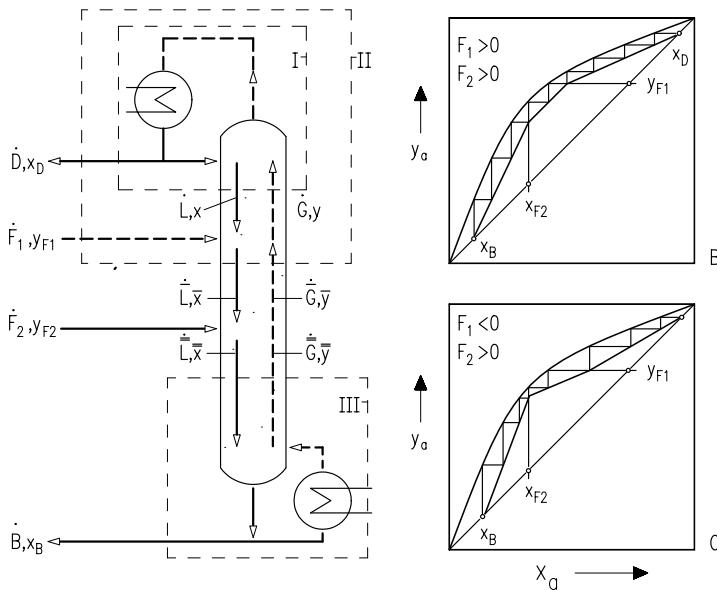


Abb. 4.2-7: Lage der Arbeitslinien im McCabe-Thiele-Diagramm bei mehrfacher Einspeisung bzw. Seitenentnahme.

Sonderfälle des Betriebs von Rektifikationskolonnen

Für Grenzbetrachtungen sind zwei Sonderfälle des Betriebs von Rektifikationskolonnen sehr wichtig: Der Betrieb mit unendlichem Rückflussverhältnis und der Betrieb mit minimalem Rückflussverhältnis.

Sonderfall 1: Betrieb mit unendlichem Rückflussverhältnis

Bei dieser Betriebsweise ergibt sich für eine gewünschte Trennung eine minimale Zahl von Gleichgewichtsstufen n . Die Arbeitslinie fällt dabei mit der Diagonalen im x/y -Diagramm zusammen, siehe Abb. 4.2-8.

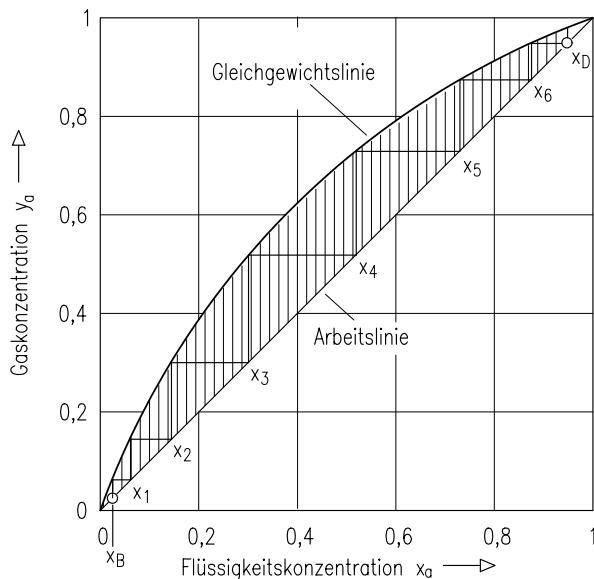


Abb. 4.2-8: McCabe-Thiele-Diagramm bei unendlichem Rückflussverhältnis.

Daher gilt der einfache Zusammenhang:

$$y = x. \quad (4.2-20)$$

Die Gleichgewichtslinie lautet:

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x} \quad \text{oder} \quad \frac{y}{1 - y} = \alpha \cdot \frac{x}{1 - x}. \quad (4.2-21)$$

Die Stufenkonstruktion kann rechnerisch nachgebildet werden:

$$1. \text{ Stufe: } \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha \cdot \frac{x_0}{1-x_0} \quad (4.2-22)$$

$$2. \text{ Stufe: } \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha^2 \cdot \frac{x_0}{1-x_0} \quad (4.2-23)$$

$$3. \text{ Stufe: } \frac{x_3}{1-x_3} = \alpha \cdot \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha^3 \cdot \frac{x_0}{1-x_0} \quad (4.2-24)$$

$$n. \text{ Stufe: } \frac{x_n}{1-x_n} = \alpha^n \cdot \frac{x_0}{1-x_0} \quad \text{oder} \quad x_n = \frac{\alpha^n \cdot x_0}{1 + (\alpha^n - 1) \cdot x_0} \quad (4.2-25)$$

Eine Auflösung nach der minimalen Zahl von Gleichgewichtsstufen für eine Trennung zwischen x_D und x_B liefert:

$$n_{min} = \frac{1}{\ln \alpha} \cdot \ln \left(\frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_B}{x_B} \right). \quad (4.2-26)$$

Diese sehr einfache Beziehung gestattet die überschlägige Bestimmung der Mindesttrennstufenzahl zur Erzielung der vorgegebenen Produktkonzentrationen.

Sonderfall 2: Betrieb mit minimalem Rückflussverhältnis

Beim minimalen Rückflussverhältnis schneiden sich die Arbeitslinien die Gleichgewichtslinie an der Einspeisestelle. Bei stark nicht idealen Gemischen ist auch eine tangentiale Berührung einer Arbeitslinie mit der Gleichgewichtslinie möglich.

Aus der Abb. 4.2-9 folgt für die Steigung der Arbeitslinie:

$$\left(\frac{\dot{L}}{\dot{G}} \right)_{min} = \frac{x_D - y_F^*}{x_D - x_F} \quad \text{inneres Rückflussverhältnis} \quad (4.2-27)$$

Für das äußere Rückflussverhältnis gemäß $R_L \equiv \dot{L}/\dot{D}$ ergibt eine Umrechnung:

$$R_{Lmin} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F}. \quad (4.2-28)$$

Dieser Ausdruck gilt für jede Komponente im Gemisch, also auch für den Schwerstiefer b . Für ideale Gemische und scharfe Trennung $x_{Db} = 0$ lässt sich formulieren:

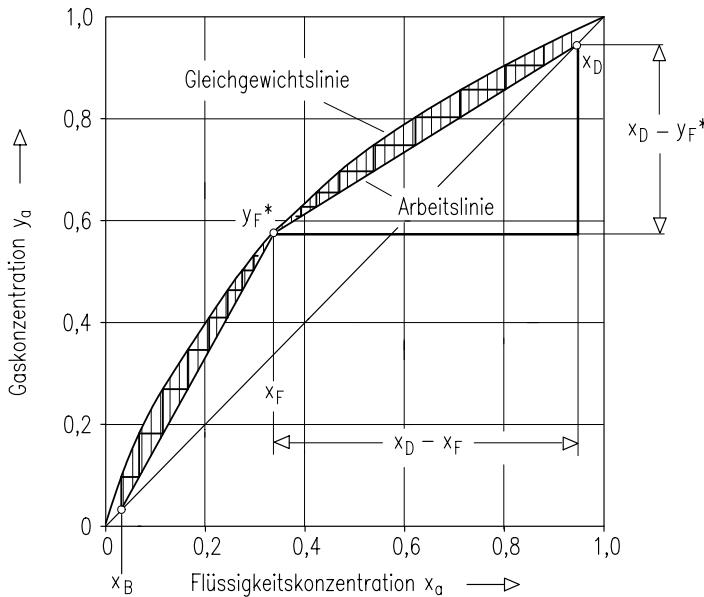


Abb. 4.2-9: McCabe-Thiele-Diagramm bei minimalem Rückflussverhältnis.

$$R_{Lmin} = \frac{0 - y_{Fb}^*}{y_{Fb}^* - x_{Fb}} \quad \text{und} \quad y_{Fb}^* = \frac{\alpha_{bb} \cdot x_{Fb}}{1 + (\alpha_{ab} - 1) \cdot x_{Fa}}. \quad (4.2-29)$$

Mit $\alpha_{bb} = 1$ folgt:

$$R_{Lmin} = \frac{1}{(\alpha_{ab} - 1) \cdot x_{Fa}} \quad \text{für } q_F = 1 \quad \text{und} \quad x_{Db} = 0. \quad (4.2-30)$$

Dies ist eine sehr wichtige Beziehung, die es erlaubt, den energetischen Mindestaufwand für eine Trennung durch Rektifikation einfach zu bestimmen. Für den allgemeinen Fall der nicht scharfen Trennung gilt:

$$R_{Lmin} = \frac{1}{(\alpha_{ab} - 1)} \cdot \left(\frac{x_{Da}}{x_{Fa}} - \alpha_{ab} \cdot \frac{1 - x_{Da}}{1 - x_{Fa}} \right). \quad (4.2-31)$$

Die Abb. 4.2-10 zeigt eine Zusammenstellung der Beziehungen für das minimale Rückflussverhältnis R_{Lmin} bzw. minimale Aufdampfverhältnis R_{Gmin} sowohl bei flüssig siedendem Feed ($q_F = 1$) als auch bei gasförmig gesättigtem Feed ($q_F = 0$). All diese Beziehungen gelten nur für scharfe Trennungen, d. h. hochreine Produkte.

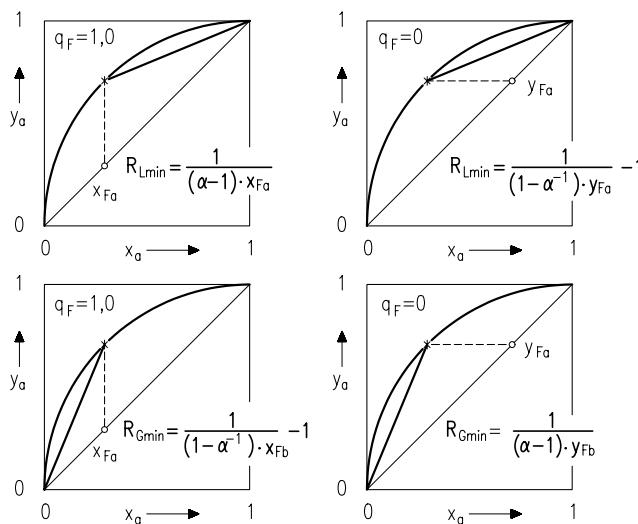


Abb. 4.2-10: Minimales Rückfluss- bzw. minimales Aufdampfverhältnis für unterschiedliche kalorische Zustände des Feeds.

Energiebedarf der Rektifikation

Eine der wichtigsten Kenngrößen eines Rektifikationsprozesses ist der Energiebedarf. Er kann direkt, d. h. ohne vollständige Kolonnenberechnung, bestimmt werden. Allgemein gilt:

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{G}_{Sumpf} \cdot r \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{ab} = -\dot{G}_{Kopf} \cdot r. \quad (4.2-32)$$

Am Kolonnensumpf kann mit dem Aufdampfverhältnis $R_G = \dot{G}/\dot{B}$ formuliert werden:

$$\dot{G}_{Sumpf} = R_G \cdot \dot{B}. \quad (4.2-33)$$

Daraus folgt:

$$\dot{Q}_{zu} = R_G \cdot \dot{B} \cdot r. \quad (4.2-34)$$

Am Kolonnenkopf gilt unter Verwendung des Rückflussverhältnis $R_L = \dot{L}/\dot{D}$:

$$\dot{L} = R_L \cdot \dot{D}. \quad (4.2-35)$$

Daraus folgt:

$$\dot{Q}_{ab} = -r \cdot (R_L + 1) \cdot \dot{D}. \quad (4.2-36)$$

Unter Verwendung der *Gleichungen (4.2-7)* erhält man:

$$\frac{\dot{Q}_{zu}}{\dot{F} \cdot r} = R_G \cdot \frac{x_D - z_F}{x_D - x_B} \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{Q}_{ab}}{\dot{F} \cdot r} = -(R_L + 1) \cdot \frac{z_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (4.2-37)$$

Der Energiebedarf hängt von dem Rückflussverhältnis R_L bzw. dem Aufdampfverhältnis R_G ab. Er ist am geringsten beim Betrieb mit minimalen Rückfluss- bzw. Aufdampfverhältnissen. Hierbei geht jedoch die Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen nach unendlich. Eine Erhöhung der Energiezufuhr um etwa 10 bis 20% ergibt bereits realistische Werte für die Trennstufenzahl.

Minimaler Energiebedarf bei sehr hoher Zahl von Gleichgewichtsstufen

Für scharfe Trennung, d. h. $x_D = 1$ und $x_B = 0$, und Feed am Siedepunkt, $q_F = 1$, gilt:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = (R_{Lmin} + 1) \cdot x_F. \quad (4.2-38)$$

Unter Verwendung der *Gleichung (4.2-30)* für das minimale Rückflussverhältnis R_{Lmin} folgt:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = \frac{1}{\alpha - 1} + x_F \quad \text{für } q_F = 1. \quad (4.2-39)$$

Vor allem bei kleinen Werten der relativen Flüchtigkeit α hängt der Energiebedarf der Rektifikation nur sehr schwach von der Zusammensetzung x_F des Feeds ab.

Analog gilt für scharfe Trennungen mit Feed am Taupunkt, $q_F = 0$:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = R_{Gmin} \cdot \frac{1 - y_{Fa}}{1 - 0}. \quad (4.2-40)$$

Mit der Gesetzmäßigkeit der Abb. 4.2-10 für das minimale Aufdampfverhältnis R_{Gmin} ergibt sich:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = \frac{1}{\alpha - 1} \quad \text{für } q_F = 0. \quad (4.2-41)$$

Der Energiebedarf bei dampfförmiger Einspeisung ist somit *völlig unabhängig* von der Zusammensetzung des Feeds! Dies ist eine sehr wichtige Erkenntnis, die mit großem Vorteil bei der Synthese rektifikativer Trennprozesse benutzt werden kann.

Die Abb. 4.2-11 zeigt den Mindestenergiebedarf für die Fälle siedendes Feed, dampfförmiges Feed, Kondensation des dampfförmigen Feeds im Verdampfer und Vorverdampfung des Feeds.

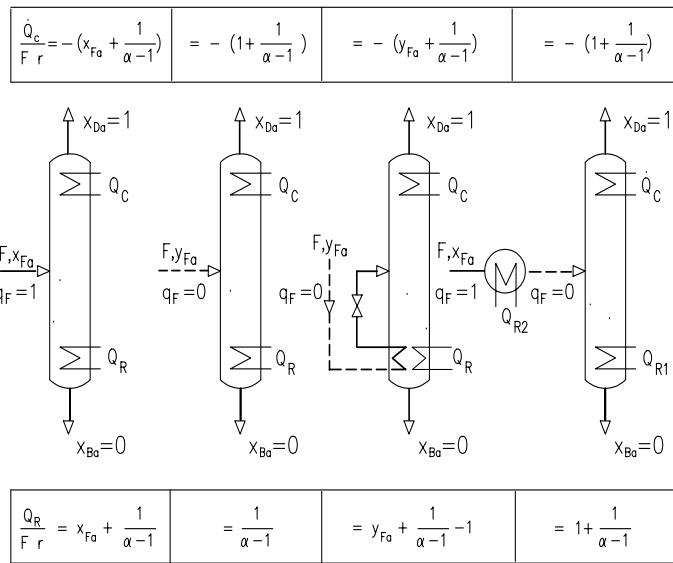


Abb. 4.2-11: Übersicht über die zu- bzw. abzuführenden Wärmemengenströme bei unterschiedlichen Zuständen des Feeds.

Bei dampfförmiger Einspeisung des Feeds in die Kolonne ist der Energiebedarf geringer als bei flüssiger Einspeisung. Noch günstiger ist es jedoch, das dampfförmige Feed zur Beheizung des Kolonnensumpfes zu verwenden, da auf diese Weise die latente Energie des Feeds sowohl im Abtriebsteil als auch im Verstärkungsteil der Kolonne genutzt wird. Dies ist jedoch nur möglich, wenn das dampfförmige Feed einen höheren Druck hat. Eine Vorverdampfung des Feeds, wie in Abb. 4.2-11 (rechts) gezeigt ist, ist nicht vorteilhaft, da die dafür aufgewendete Wärme nur in der oberen Kolonnensektion genutzt wird.

Berechnung der Rektifikation mit Stoff- und Enthalpiebilanzen

Sind die Werte der molaren Verdampfungswärmen der Gemischkomponenten signifikant unterschiedlich oder treten merkliche Mischungswärmen auf, so muss in die thermodynamische Berechnung der Rektifikation zusätzlich die Enthalpiebilanz einbezogen werden. Besonders anschaulich kann dies durch die Verwendung eines Enthalpie-Konzentrations-Diagramms erfolgen.

Enthalpie-Konzentrations-Diagramm

Die Abb. 4.2-12 zeigt ein Enthalpie-Konzentrations-Diagramm eines binären Gemisches. Für die Berechnung eines h/x -Diagrammes sind erforderlich:

- Die Siedelinse. Diese kann bei idealem Verhalten mit Hilfe des Raoultischen und des Daltonschen Gesetzes berechnet werden.
- Die spezifische Wärmen von Gas und Flüssigkeit sowie die Verdampfungsenthalpien r der reinen Stoffe.
- Die Mischungswärmen. Diese sind in der Gasphase fast immer Null, in der flüssigen Phase nur bei idealen Gemischen annähernd Null.

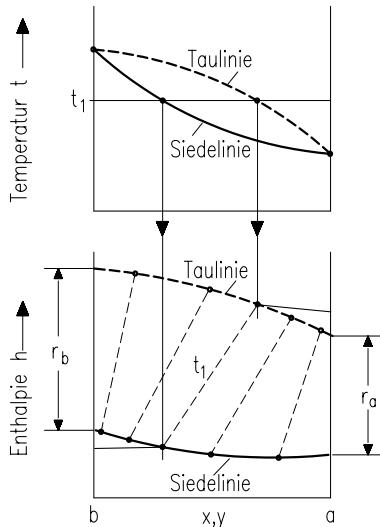


Abb. 4.2-12: Zusammenhang zwischen Temperatur-Konzentrations-Diagramm und Enthalpie-Konzentrations-Diagramm.

Die Zusammenhänge zwischen Siedelinse und h/x -Diagramm sind in Abb. 4.2-12 graphisch dargestellt. Im Prinzip wird lediglich anstelle der intensiven Größe Temperatur die extensive Größe Enthalpie als Ordinate verwendet. Zwischen der Tau- und der Siedelinie verlaufen die Nassdampfisothermen, die das Dampf/flüssig-Gleichgewicht kennzeichnen.

Berechnung der Rektifikation im h/x -Diagramm

Eine Enthalpiebilanz um die Kolonne (Bilanzkreis I in Abb. 4.2-4) liefert folgenden Zusammenhang:

$$\dot{F} \cdot h_F + \dot{Q}_R = \dot{D} \cdot h_D + \dot{B} \cdot h_B + \dot{Q}_C. \quad (4.2-42)$$

Nach Umformung gilt:

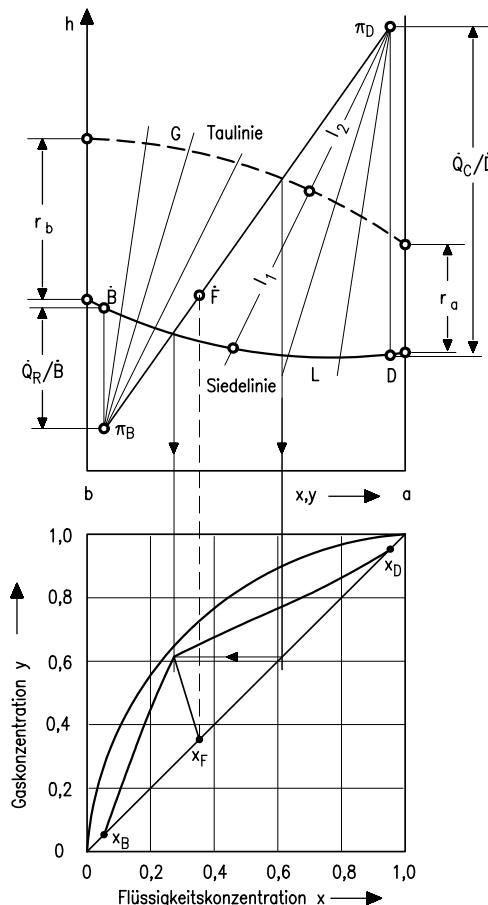


Abb. 4.2-13: Berechnung der Rektifikation mit Hilfe eines h/x -Diagramms.

$$\dot{F} \cdot h_F = \dot{D} \cdot h_D + \dot{Q}_C + \dot{B} \cdot h_B - \dot{Q}_R. \quad (4.2-43)$$

Zweckmäßiger Weise werden die Enthalpien der Produkte und die zugehörigen Wärmemengen zusammengefasst:

$$\dot{F} \cdot h_F = \dot{D} \cdot \left(h_D + \frac{\dot{Q}_C}{\dot{D}} \right) + \dot{B} \cdot \left(h_B - \frac{\dot{Q}_R}{\dot{B}} \right). \quad (4.2-44)$$

Mit den Definitionen $\pi_D = h_D + \dot{Q}_C/\dot{D}$ und $\pi_B = h_B - \dot{Q}_R/\dot{B}$ erhält man folgenden einfachen Zusammenhang:

$$\dot{F} \cdot h_F = \dot{D} \cdot \pi_D + \dot{B} \cdot \pi_B. \quad (4.2-45)$$

Diese lineare Beziehung besagt, dass das Feed \dot{F} , der Pol π_D des Kopfproduktes und der Pol π_B des Sumpfproduktes im h/x -Diagramm auf einer Geraden liegen müssen, (Abb. 4.2-13, oben).

Eine Bilanz um den Kopf der Kolonne (Bilanzkreis II in Abb. 4.2-4) liefert in analoger Weise:

$$\dot{G} \cdot h_G = \dot{L} \cdot h_L + \dot{D} \cdot \pi_D. \quad (4.2-46)$$

Obige Gleichung stellt eine Geradenschar durch den Pol π_D dar. Die Schnittpunkte der Polgeraden mit der Tau- und Siedelinie ergeben Punkte der Arbeitslinie. Die entsprechenden Werte werden direkt in das McCabe-Thiele-Diagramm übertragen, um die exakte Lage und Gestalt der Arbeitslinien zu erhalten. Im Allgemeinen ergibt sich dabei eine gekrümmte Arbeitslinie, wie in Abb. 4.2-13 gezeigt ist. Im McCabe-Thiele-Diagramm wird anschließend die Zahl der Gleichgewichtsstufen in bekannter Weise bestimmt.

Wann ist eine Arbeitslinie im McCabe-Thiele-Diagramm eine Gerade?

Die Arbeitslinie ist im McCabe-Thiele-Diagramm dann eine Gerade, wenn die molaren Mengenströme von Dampf \dot{D} und Flüssigkeit \dot{L} längs der Kolonne konstant sind. Es muss also gelten:

$$\dot{L}/\dot{G} = \text{const.} \quad (4.2-47)$$

Im h/x -Diagramm gilt das Hebelgesetz. Daraus folgt mit dem Drehpunkt π_D :

$$l_2 \cdot \dot{G} = (l_1 + l_2) \cdot \dot{L} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{L}}{\dot{G}} = \frac{l_2}{l_1 + l_2}. \quad (4.2-48)$$

Nach dem Strahlensatz der Geometrie ist das Verhältnis $l_2/(l_1 + l_2)$ dann konstant, wenn im h/x -Diagramm die Taulinie und die Siedelinie parallele Geraden sind. Daraus folgen als Bedingungen für gerade Arbeitslinien:

- Die Verdampfungsenthalpien r_a und r_b müssen gleich groß sein.
- Die Siedetemperaturen der beiden Substanzen müssen eng beieinander liegen.
- Es dürfen keine Mischungswärmen auftreten.

Besonders wichtig ist die erste Bedingung. In der Praxis nutzt man die Tatsache, dass die molaren Verdampfungswärmen der Substanzen sich sehr viel weniger unterscheiden als die spezifischen (massenbezogenen) Verdampfungswärmen. Die Verwendung der molaren Verdampfungswärmen erfordert aber auch die Verwendung von Molenströmen und Molanteilen als Konzentrationsmaß. Dies ist einer der

wesentlichen Gründe für die bevorzugte Verwendung von Molanteilen in der Rektifizieretechnik.

4.2.2.2 Rektifikation ternärer Gemische

In der Praxis hat man es meist nicht mit binären Gemischen sondern mit Vielstoffgemischen zu tun. Von besonderer Bedeutung ist die Dreistoffrektifikation, da hier die wesentlichen Unterschiede der Vielstoffrektifikation gegenüber dem Sonderfall Zweistoffrektifikation bereits deutlich in Erscheinung treten.

Darstellung des Phasengleichgewichtes

Das Phasengleichgewicht ternärer Gemische wird vorteilhafter Weise mit sog. Destillationslinien dargestellt, die eine Folge von Gleichgewichtszuständen bilden. Ausgehend von einem Flüssigkeitszustand x_0 wird die Konzentration des hierzu im Gleichgewicht stehenden Dampfes y_0^* bestimmt. Dieser Dampf wird anschließend vollständig kondensiert, dabei erhält man eine Flüssigkeit mit der gleichen Konzentration, d. h. $x_1 = y_0^*$. Zu dieser Flüssigkeit wird erneut die Gleichgewichtszusammensetzung des Dampfes bestimmt und so fort. Dies führt zu folgendem Rechenablauf:

$$x_0 \rightarrow y_0^* = x_1 \rightarrow y_1^* = x_2 \rightarrow y_2^* \dots . \quad (4.2-49)$$

Für ideale Gemische kann das Phasengleichgewicht besonders einfach formuliert werden. Man erhält nach Einsetzen in obige Gleichung:

$$x_{an} = \frac{\alpha_{ac}^n \cdot x_{a0}}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{a0} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{b0}}. \quad (4.2-50)$$

Und:

$$x_{bn} = \frac{\alpha_{bc}^n \cdot x_{b0}}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{a0} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{b0}}. \quad (4.2-51)$$

Hierin bezeichnet n die Zahl der Gleichgewichtsstufen. Obige Gleichungen sind in der Grundstruktur identisch mit der *Gleichung (4.1-12)* für das Phasengleichgewicht ternärer Gemische. Anstelle der relativen Flüchtigkeit α wird der Term α^n verwendet.

Die *Gleichung (4.2-50)* beschreibt das kolonneninterne Konzentrationsprofil für den Fall, dass die Kolonne mit sehr großem Rückflussverhältnis betrieben wird. Aus dem Verlauf der Destillationslinien können somit unmittelbar die Konzentration-

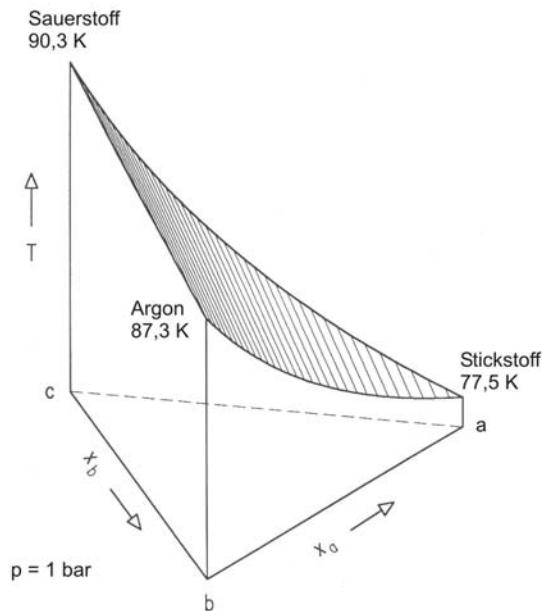


Abb. 4.2-14: Siedefläche des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bar.

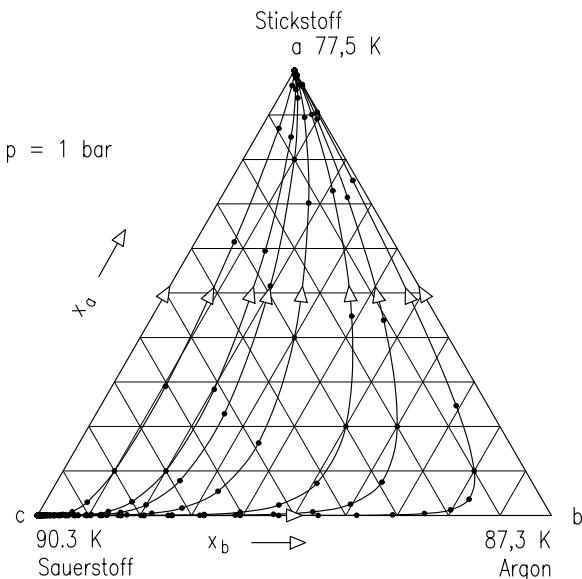


Abb. 4.2-15: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff.

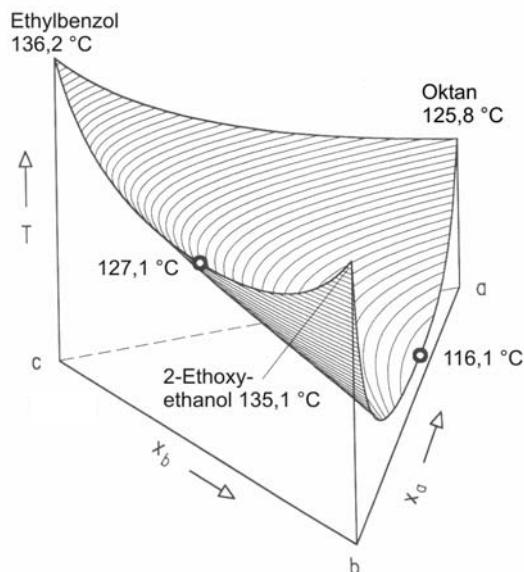


Abb. 4.2-16: Siedefläche des Gemisches Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol bei einem Druck von 1 bar.

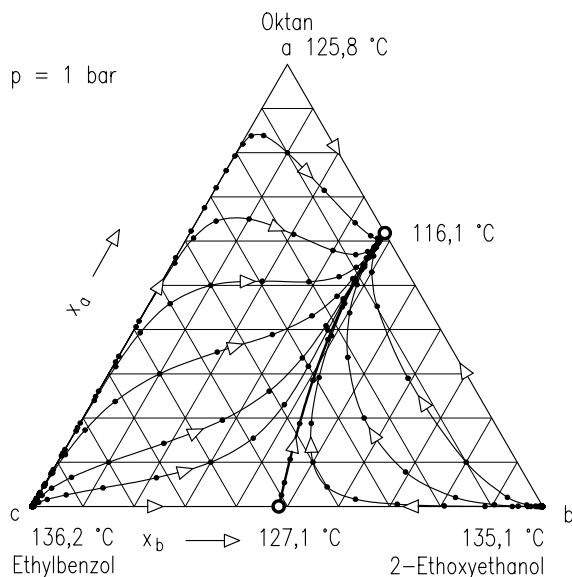


Abb. 4.2-17: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Oktan, Ethyloxyethanol und Ethylbenzol. Zwischen den beiden Minimumazeotropen verläuft eine Grenzdestillationslinie, die das Gemisch in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Anfangspunkten von Destillationslinien unterteilt.

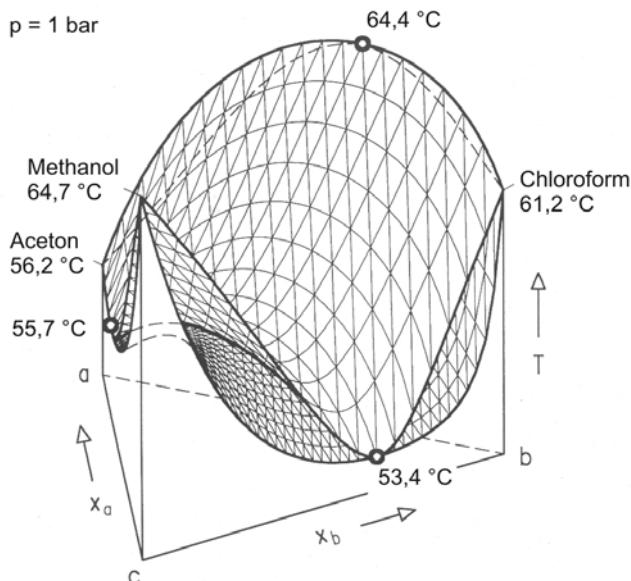


Abb. 4.2-18: Siede- und Taufläche des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol bei einem Druck von 1 bar:

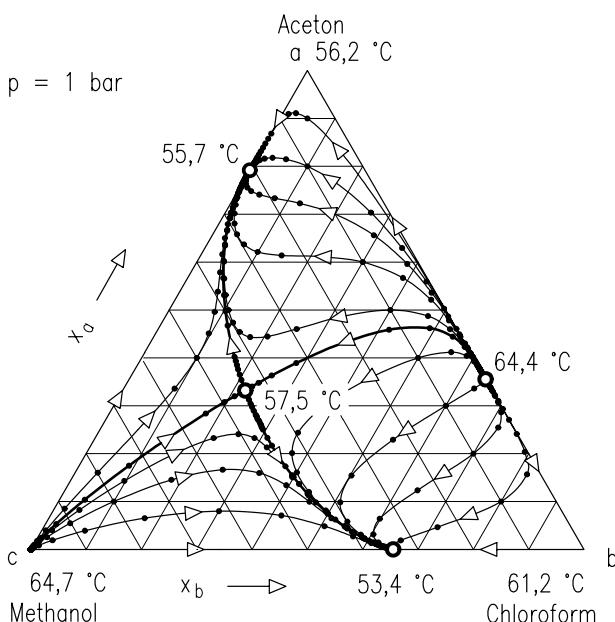


Abb. 4.2-19: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol. Es existieren zwei Grenzdestillationslinien, die das Gemisch in vier Felder unterteilen. Am Schnittpunkt liegt ein Sattelpunktazeotrop.

onsprofile in der Kolonne und somit auch die möglichen Produkte bestimmt werden. Dies ist eine sehr wichtige Eigenschaft, die mit großem Vorteil bei der Prozesssynthese verwendet wird. Eine anschauliche Interpretation von Destillationslinien gelingt aus der Darstellung der Siedefläche eines ternären Gemisches, wie sie in Abb. 4.2-14 gezeigt ist. Die in Abb. 4.2-15 dargestellten Destillationslinien folgen in etwa dem Weg, den eine rollende Kugel auf der Siedefläche zurücklegen würde. Das heißt, sie beginnen an einem Gipfel und enden in einer Senke der Siedefläche. Die Punkte auf den Destillationslinien kennzeichnen die einzelnen Destillationsschritte. Liegen diese Punkte weit auseinander, so handelt es sich um ein weitsiedendes Gemisch und umgekehrt. Aus den Destillationslinien kann somit auch die Trennschwierigkeit abgeschätzt werden.

Existieren in der Siedefläche mehrere Gipfel oder Senken, so treten sogenannte Grenzdestillationslinien auf, die Bereiche mit unterschiedlichen Anfangs- bzw. Endpunkten von Destillationslinien voneinander trennen. Ein Beispiel für derartige Systeme ist das Gemisch Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol, siehe Abb. 4.2-16 und Abb. 4.2-17. Hier verläuft zwischen den beiden binären Minimumazeotropen eine Grenzdestillationslinie. Aus dem Vergleich mit Abb. 4.2-16 folgt, dass diese in etwa dem Verlauf der Talsohle in der Siedefläche folgt.

Ein besonders interessantes Gemisch ist in Abb. 4.2-18 und Abb. 4.2-19 dargestellt. Dieses Gemisch zeigt zwei binäre Minimumazeotropen und ein binäres Maximumazeotrop. Zusätzlich bildet es ein ternäres Azeotrop, das ein sogenanntes Sattelpunktazeotrop ist. Zwischen dem Schwersieder Methanol und dem binären Maximumazeotrop verläuft eine Grenzdestillationslinie. Ebenso zwischen den beiden binären Minimumazeotropen. Das ternäre Azeotrop liegt genau am Schnittpunkt der beiden Grenzdestillationslinien. Die Grenzdestillationslinien folgen, wie aus Abb. 4.2-18 zu ersehen ist, dem Verlauf der Talsohle und dem Verlauf des Bergrückens in der Siedefläche. Aus dieser Abbildung ist auch zu erkennen, dass Talsohle und Berg Rücken in der Siedefläche und in der Taufläche nicht exakt übereinander liegen. Die Grenzdestillationslinien verlaufen im Bereich dazwischen. Wichtig ist auch die Tatsache, dass sich Siedefläche und Taufläche nur an den singulären Punkten, das sind die reinen Substanzen und die Azeotrope, berühren. An den Grenzdestillationslinien berühren sich Siede- und Taufläche nicht.

Zerlegungsbereich einer Rektifikationskolonne

Für die Planung von Rektifikationsprozessen ist die Kenntnis des Zerlegungsbereiches, d. h. der möglichen Produkte einer Rektifikationskolonne, von grundlegender Bedeutung. Dabei gilt die Bedingung, dass alle Substanzen, die mit dem Feed in die Kolonne gelangen, diese in den Produktfraktionen wieder verlassen müssen, (siehe Abb. 4.2-20).

Die Mengen und Stoffbilanzen um die Kolonne ergeben folgenden linearen Zusammenhang:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{B} \quad \text{und} \quad \dot{F} \cdot z_i = \dot{D} \cdot x_{Di} + \dot{B} \cdot x_{Bi}. \quad (4.2-52)$$

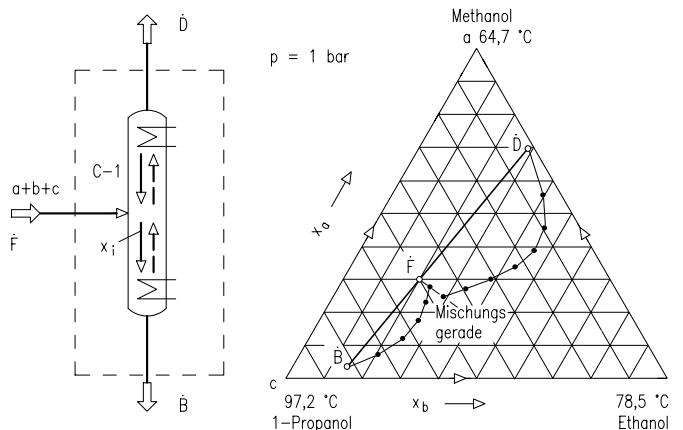


Abb. 4.2-20: Kolonnenbilanz und Konzentrationsprofile in einer Rektifikationskolonne beim Betrieb mit niedrigem Rückflussverhältnis.

Die Stoffbilanzen werden im Dreieckdiagramm der Abb. 4.2-20 durch eine Gerade dargestellt. Auf dieser Geraden müssen die Zustände des Feeds \dot{F} , des Kopfproduktes \dot{D} und des Sumpfproduktes \dot{B} liegen. In Abb. 4.2-20 ist zusätzlich das kolonneninterne Konzentrationsprofil der Flüssigkeit eingezeichnet. Es beginnt und endet beim Sumpf- bzw. Kopfprodukt. An der Einspeisestelle des Feeds liegt in der Regel ein Konzentrationssprung vor.

Beim Betrieb mit sehr großem Rückflussverhältnis stellen die Destillationslinien das interne Konzentrationsprofil dar. Das heißt, die Produkte \dot{D} und \dot{B} müssen auf ein und derselben Destillationslinie liegen. Die Geraden durch das Feed, auf der die Produkte liegen, bilden somit Sehnen an eine Destillationslinie, wie in Abb. 4.2-21 gezeigt ist.

Aus den möglichen Lagen dieser Sehnen folgt der gesamte Zerlegungsbereich einer einzelnen Rektifikationskolonne, siehe Abb. 4.2-22. Der Zerlegungsbereich wird begrenzt durch eine Destillationslinie durch das Feed \dot{F} und durch Geraden durch \dot{F} und den Anfangs- bzw. Endpunkt der Destillationslinien. In den Abb. 4.2-23 und Abb. 4.2-24 ist die gleiche Vorgehensweise für ein azeotropes Gemisch mit Grenzdestillationslinie gezeigt. Man erkennt daraus, dass die Grenzdestillationslinie durch die Rektifikation (bei großem Rückflussverhältnis) nicht überschritten werden kann. Damit lassen sich folgende Regeln formulieren:

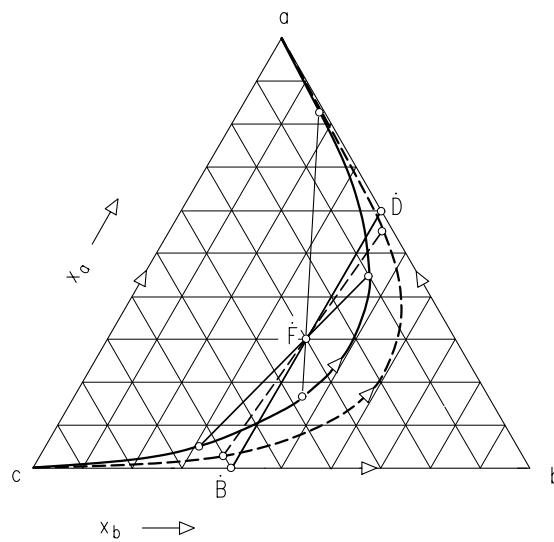


Abb. 4.2-21: Mögliche Zerlegungsprodukte \hat{D} und \hat{B} eines zeotropen ternären Gemisches. Die Geraden durch das Feed \hat{F} bilden jeweils eine Sehne an eine Destillationslinie.

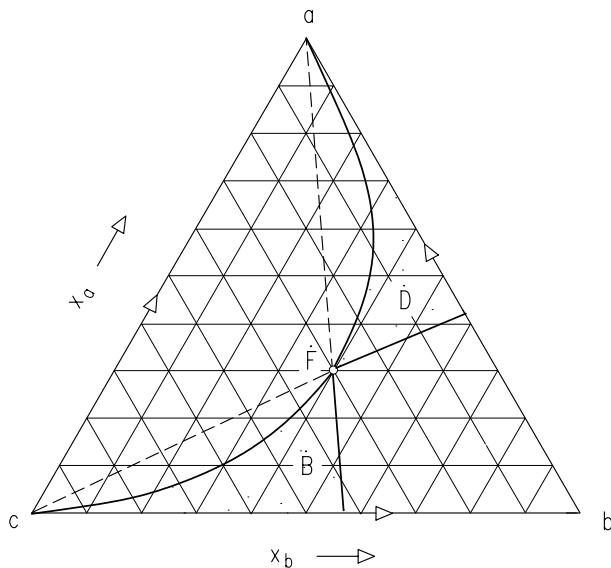


Abb. 4.2-22: Zerlegungsbereich eines zeotropen Gemisches \hat{F} bei hohem Rückflussverhältnis. Der Zerlegungsbereich wird begrenzt durch eine Destillationslinie durch das Feed \hat{F} und Geradenabschnitte durch das Feed \hat{F} und dem End- bzw. Anfangspunkt der Destillationslinien.

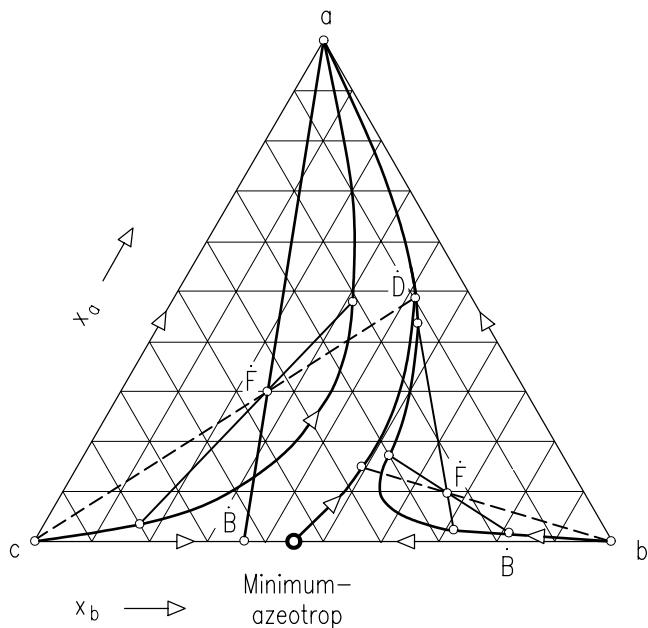


Abb. 4.2-23: Mögliche Zerlegungsprodukte \dot{D} und \dot{B} eines ternären Gemisches mit einem b-c-Minimumazeotrop.

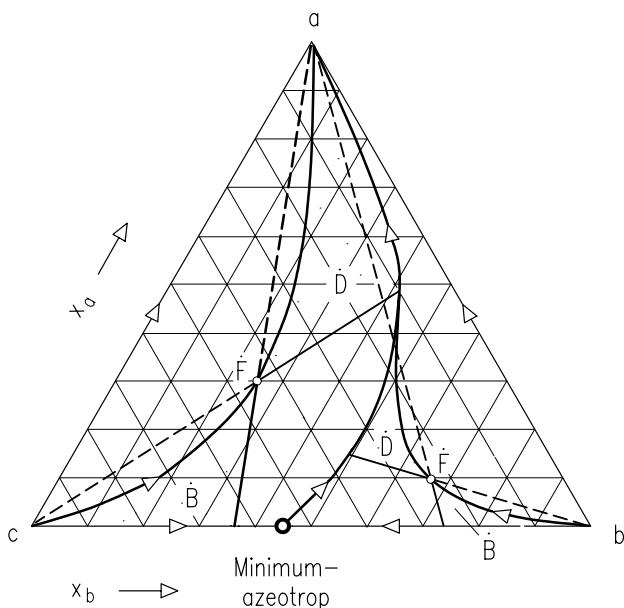


Abb. 4.2-24: Zerlegungsbereich eines azeotropen Gemisches. Die Grenzdestillationslinie stellt eine Barriere für die Rektifikation dar.

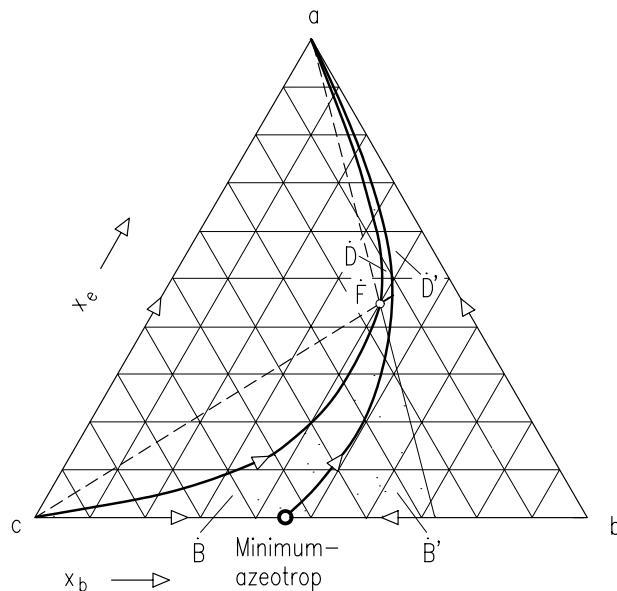


Abb. 4.2-25: Zerlegungsbereich einer Rektifikationskolonne, wenn das Feed im konkaven Bereich einer Grenzdestillationslinie liegt.

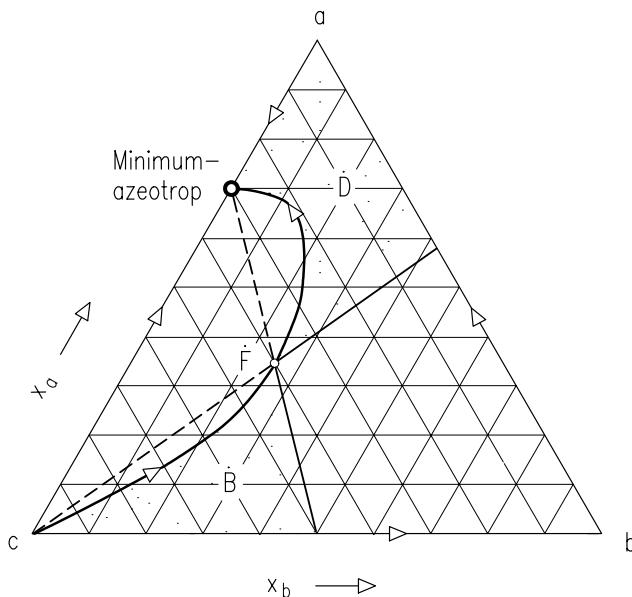


Abb. 4.2-26: Zerlegungsbereich einer Rektifikation, wenn zwischen dem Leichtsieder *a* und dem Schwersieder *c* ein Minimumazeotrop liegt. Der Leichtsieder *a* kann als Kopfprodukt gewonnen werden, obwohl er kein Endpunkt einer Destillationslinie ist.

Regel 1: Nur diejenigen Substanzen, die End- bzw. Anfangspunkte von Destillationslinien bilden, können in reiner Form gewonnen werden.

Regel 2: Grenzdestillationslinien stellen für die Rektifikation Barrieren dar, die nicht überwunden werden können.

Es existieren jedoch einige Ausnahmen von diesen Regeln. Die wichtigsten sind in den Abb. 4.2-25 und Abb. 4.2-26 dargestellt. Insbesondere die Tatsache, dass eine Grenzdestillationslinie dann überschritten werden kann, wenn das jeweilige Produkt in beiden Destillationsfeldern gewonnen werden kann, wird sehr oft bei der Zerlegung azeotroper Gemische genutzt.

Energiebedarf einer Rektifikationskolonne

Für den Energiebedarf einer Rektifikationskolonne gilt gemäß *Gleichung (4.2-37)*:

$$\frac{\dot{Q}_C}{F \cdot r} = (R_L + 1) \cdot \frac{z_{Fi} - x_{Bi}}{x_{Di} - x_{Bi}} \quad \text{oder} \quad \frac{\dot{Q}_R}{F \cdot r} = R_G \cdot \frac{x_{Di} - z_{Fi}}{x_{Di} - x_{Bi}}. \quad (4.2-53)$$

Maßgeblich für den Energiebedarf ist also das Rückfluss- bzw. das Aufdampfverhältnis, das einen Minimalwert nicht unterschreiten kann.

Für das minimale Rückflussverhältnis R_{Lmin} gilt bei siedendem Feed ($q_F=1$) gemäß Gleichung (4.2-28):

$$R_{Lmin} = \frac{x_{Di} - y_{Fi}^*}{y_{Fi}^* - x_{Fi}} \quad \text{mit} \quad q_F = 1. \quad (4.2-54)$$

Diese Beziehung gilt für jede der drei Komponenten des Gemisches. Sie stellt somit ein System von 3 Gleichungen dar. Die Berechnung des Mindestrückflussverhältnisses erfolgt zweckmäßigerweise für den Schwersieder c :

$$R_{Lmin} = \frac{x_{Dc} - y_{Fc}^*}{y_{Fc}^* - x_{Fc}}. \quad (4.2-55)$$

Die restlichen zwei Gleichungen können nach Kenntnis von R_{Lmin} zur Berechnung der Destillatkonzentrationen x_{Da} und x_{Db} verwendet werden. Man erhält:

$$x_{Da} = R_{Lmin} \cdot (y_{Fa}^* - x_{Fa}) + y_{Fa}^* \quad \text{und} \quad x_{Db} = R_{Lmin} \cdot (y_{Fb}^* - x_{Fb}) + y_{Fb}^*. \quad (4.2-56)$$

Diese beiden Gleichungen stellen ein lineares Gleichungssystem dar, das im Dreieckdiagramm der Abb. 4.2-27 durch eine Gerade repräsentiert wird. Das Destillat \dot{D} kann somit nur auf der Geraden durch die Punkte x_{Fi} durch y_{Fi}^* liegen. Die

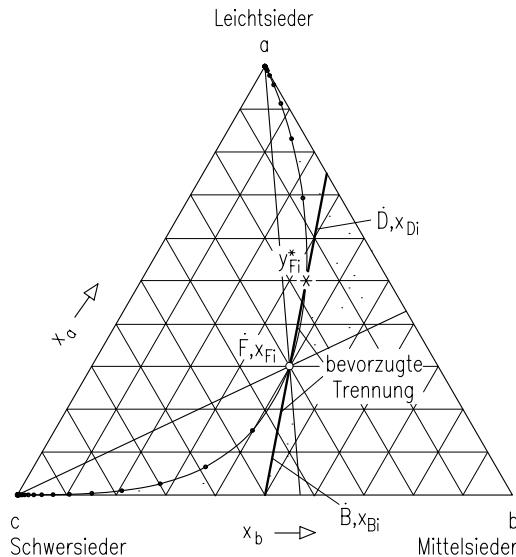


Abb. 4.2-27: Bevorzugte Trennung. Die Bilanz um die Kolonne bildet eine Gerade durch x_{Fc} und y^*_c . Diese Gerade liegt mitten im Zerlegungsbereich (Schräffur).

dadurch beschriebene Trennung wird im Folgenden als *bevorzugte Trennung* bezeichnet. Bei scharfen Trennungen ($x_{Dc} = 0$) gilt:

$$R_{Lmin} = \frac{-y^*_{Fc}}{y^*_{Fc} - x_{Fc}}. \quad (4.2-57)$$

Die Gleichgewichtsbeziehung für ideale Gemische lautet gemäß *Gleichung (4.1-13)*:

$$y^*_{Fc} = \frac{x_{Fc}}{N_3} \quad \text{mit} \quad N_3 = 1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{Fb}. \quad (4.2-58)$$

Daraus folgt:

$$R_{Lmin} = \frac{-x_{Fc}/N_3}{x_{Fc}/N_3 - x_{Fc}} = \frac{1}{N_3 - 1}. \quad (4.2-59)$$

Nach Einsetzen erhält man:

$$R_{Lmin} = \frac{1}{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{Fb}} \quad \text{für} \quad q_F = 1. \quad (4.2-60)$$

Diese Gleichung ist für $x_{Fb} = 0$ identisch mit der *Gleichung (4.2-30)* für ein binäres Gemisch.

Für die Destillatzusammensetzung erhält man nach einigen Umrechnungen:

$$x_{Da} = R_{Lmin} \cdot (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} \quad \text{oder} \quad (4.2-61)$$

$$x_{Da} = \frac{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa}}{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{Fb}}. \quad (4.2-62)$$

Der Mindestenergiebedarf bei scharfer Trennung ($x_{Ba} = 0$) errechnet sich zu:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = (R_{Lmin} + 1) \cdot \frac{x_{Fa} - x_{Ba}}{x_{Da} - x_{Ba}} = (R_{Lmin} + 1) \cdot \frac{x_{Fa}}{x_{Da}}. \quad (4.2-63)$$

Nach Einsetzen der Beziehungen für R_{Lmin} und x_{Da} folgt daraus:

$$\frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{F} \cdot r} = \frac{1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{Fb}}{\alpha_{ac} - 1} \quad \text{für } q_F = 1. \quad (4.2-64)$$

Auch diese Beziehung geht für $x_{Fb} = 0$ in die entsprechende *Gleichung (4.2-39)* für binäre Gemische über. Eine Auswertung obiger Gleichung zeigt die Abb. 4.2-28. Die Parameterlinien sind parallele und äquidistante Geraden. Der Energiebedarf der bevorzugten Trennung ist somit eine lineare Funktion der Feedzusammensetzung.

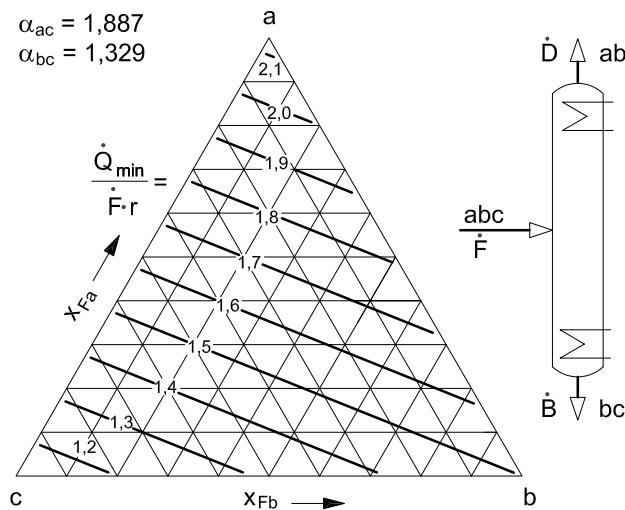


Abb. 4.2-28: Mindestenergiebedarf einer scharfen bevorzugten Trennung.

Die bevorzugte Trennung hat zwar den geringsten Energiebedarf aller scharfen Trennungen, sie liefert jedoch keine reinen Produkte. Sowohl das Destillat \dot{D} als

auch das Sumpfprodukt \dot{B} ist eine binäre Fraktion. In der Praxis strebt man meist die direkte Abtrennung entweder des Leichtsieders a oder des Schwertsieders c an. Derartige Trennungen sind möglich (siehe Zerlegungsbereich), sie haben jedoch generell einen höheren Mindestenergiebedarf als die bevorzugte Trennung.

Die Abb. 4.2-29 zeigt für den Grenzfall unendlicher Trennstufenzahlen die Profile der kolonneninternen Flüssigkeitskonzentrationen für die drei wichtigsten Sonderfälle der Zerlegung ternärer Gemische. Bei der sogenannten bevorzugten Trennung liegt genau an der Feedstelle ein sogenannter Doppel-Pinch vor. An dieser Stelle enden die Konzentrationsprofile. Hierin besteht also volle Übereinstimmung zur Rektifikation binärer Gemische.

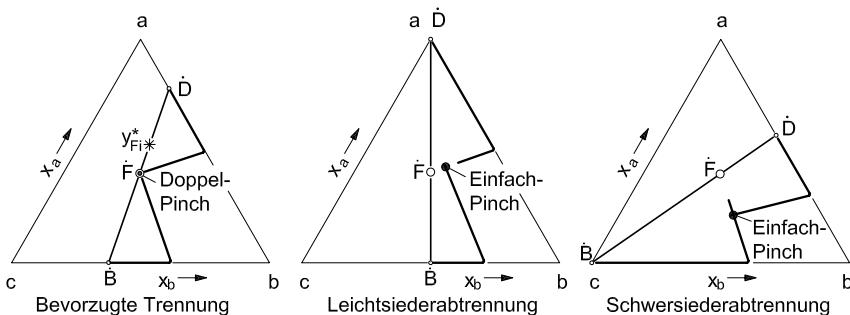


Abb. 4.2-29: Profile der Flüssigkeitskonzentrationen in der Kolonne für den Grenzfall unendlicher Trennstufenzahlen für die bevorzugte Trennung, die Leichtsiederabtrennung und die Schwertsiederabtrennung. Die Pinche stellen Endpunkte der Konzentrationsprofile dar.

Bei der Abtrennung eines reinen Leichtsieders am Kolonnenkopf wird der Verstärkungsteil der Kolonne mit erhöhtem Rückflussverhältnis betrieben, um die hohe Reinheit des Kopfproduktes zu erzielen. Daher existiert im Verstärkungsteil kein Pinch mehr. Der Abtriebsteil der Kolonne wird jedoch weiterhin mit minimalem Aufdampfverhältnis betrieben, so dass direkt unter der Feedstelle ein Einfach-Pinch vorliegt.

In analoger Weise wird bei der Abtrennung des reinen Schwertsieders der untere Teil der Kolonne mit erhöhtem Aufdampfverhältnis betrieben, so dass im Abtriebsteil kein Pinch mehr existiert. Lediglich im Verstärkungsteil der Kolonne bildet sich direkt über der Feedstelle ein Einfach-Pinch aus. Wichtig ist, dass die Einfach-Pinche der Leichtsieder- und der Schwertsiederabtrennung nicht mehr die Zusammensetzung des Feeds haben. Dies erschwert die Berechnung des minimalen Rückfluss- bzw. des minimalen Aufdampfverhältnisses in diesen Fällen.

Bei der Bestimmung des erforderlichen Rückfluss- bzw. Aufdampfverhältnisses in ternären Gemischen wird die Tatsache genutzt, dass bei idealen Gemischen die Linien $R_L = \text{const.}$ im Dreieckdiagramm Geraden sind, siehe Abb. 4.2-30. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit den Dreieckseiten können nach Vorgabe eines Wertes für R_L im McCabe-Thiele-Diagramm bestimmt werden, in das die Gleichgewichtskurven der beiden binären Gemische $a-b$ und $a-c$ eingezeichnet sind.

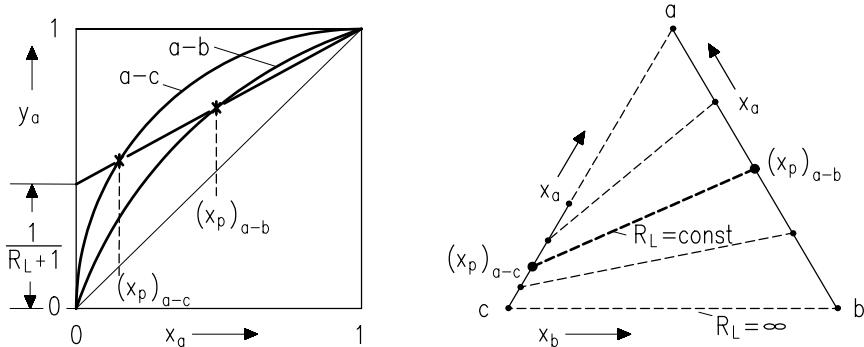


Abb. 4.2-30: Bestimmung des minimalen Rückflussverhältnisses bei einem idealen ternären Gemisch.

Die Anwendung dieser graphischen Methode führt zu einer iterativen Bestimmung des minimalen Rückflussverhältnisses. Es ist jedoch auch eine direkte mathematische Berechnung möglich. Für das minimale Rückflussverhältnis gilt für $q_F = 1$ und $x_{Da} > x_{D'a}^*$ (Stichlmair u. Fair 1998):

$$(R_{Lmin})_a = R_{Lmin}^* \cdot \frac{x_{Da} - y_a^*}{x_{Da}^* - y_a^*} \quad \text{mit} \quad (4.2-65)$$

$$R_{Lmin}^* = \frac{1}{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{Fb}}$$

$$x_{Da}^* = R_{Lmin}^* \cdot (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{Fa} \quad \text{und}$$

$$y_a^* = A - \sqrt{A^2 - \frac{x_{Da}^* \cdot \alpha_{ab}}{(\alpha_{ab} - 1) \cdot (R_{Lmin}^* + 1)}} \quad \text{mit}$$

$$A = \frac{\alpha_{ab} + (\alpha_{ab} - 1) \cdot (R_{Lmin}^* + x_{Da}^*)}{2 \cdot (\alpha_{ab} - 1) \cdot (R_{Lmin}^* + 1)}.$$

Für die Abtrennung einer schwiersiederreichen Fraktion aus einem ternären Gemisch für das minimale Aufdampfverhältnis für $q_F = 1$ und $x_{Bb} < x_{Bb}^*$ gilt:

$$(R_{Gmin})_c = R_{Gmin}^* \cdot \frac{x_b^* - x_{Bb}^*}{x_b^* - x_{Bb}} \quad \text{mit} \quad (4.2-66)$$

$$R_{Gmin}^* = \frac{1}{(1 - \alpha_{ab}^{-1}) \cdot x_{Fb} + (1 - \alpha_{ac}^{-1}) \cdot x_{Fc}} - 1$$

$$x_{Bb}^* = (R_{Gmin}^* + 1) \cdot (1 - \alpha_{ab}^{-1}) \cdot x_{Fb} \quad \text{und}$$

$$x_b^* = -B + \sqrt{B^2 + \frac{x_{Bb}^*}{(\alpha_{bc} - 1) \cdot (R_{Gmin}^* + 1)}} \quad \text{mit}$$

$$B = \frac{1 - (\alpha_{bc} - 1) \cdot (R_{Gmin}^* + x_{Bb}^*)}{2 \cdot (\alpha_{bc} - 1) \cdot (R_{Gmin}^* + 1)}.$$

Beide Beziehungen enthalten mit y_a^* und x_b^* Terme, deren Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung nicht linear ist.

Aus der Kenntnis des minimalen Rückfluss- bzw. Aufdampfverhältnisses kann der minimale Energiebedarf der Kolonne mit *Gleichung (4.2-53)* direkt berechnet werden. Die Abb. 4.2-31 und die Abb. 4.2-32 zeigen für konstante Werte der relativen Flüchtigkeiten den Mindestenergiebedarf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des flüssigen Feeds. Die Parameterlinien sind im Gegensatz zur bevorzugten Trennung in Abb. 4.2-28 gekrümmmt, da das Mindestdrückflussverhältnis und das

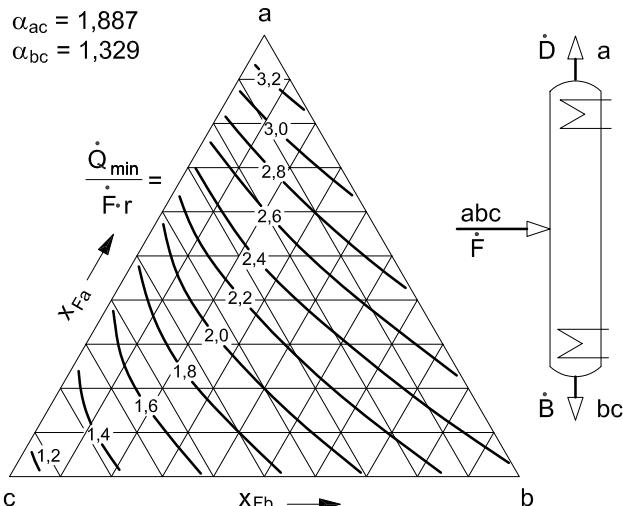


Abb. 4.2-31: Mindestenergiebedarf einer Kolonne zur Gewinnung des reinen Leichtsieders aus einem ternären Gemisch.

Mindestaufdampfverhältnis quadratische Funktionen der Feedzusammensetzung sind.

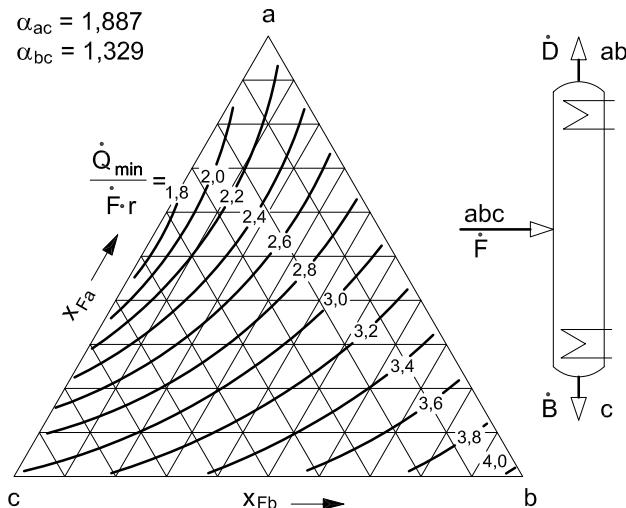


Abb. 4.2-32: Mindestenergiebedarf einer Kolonne zur Gewinnung des reinen Schwersieders aus einem ternären Gemisch.

4.2.2.3 Rektifikation von Vielstoffgemischen

Basis der thermodynamischen Berechnung einer Vielstoffrektifikation sind die sogenannten MESH-Gleichungen ($M = \text{material balances}$, $E = \text{equilibria}$, $S = \text{summation of mole fractions}$, $H = \text{heat balance}$). Mit Hilfe der Abb. 4.2-33 können sie wie folgt formuliert werden:

M-Gleichungen:

$$\dot{L}_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + \dot{G}_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{i,j} - (\dot{L}_j + \dot{S}_{L,j}) \cdot x_{i,j} - (\dot{G}_j + \dot{S}_{G,j}) \cdot y_{i,j} = 0 . \quad (4.2-67)$$

E-Gleichungen:

$$y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 . \quad (4.2-68)$$

S-Gleichungen:

$$\sum x_{i,j} - 1 = 0 \quad \text{und} \quad \sum y_{i,j} - 1 = 0 . \quad (4.2-69)$$

H-Gleichung:

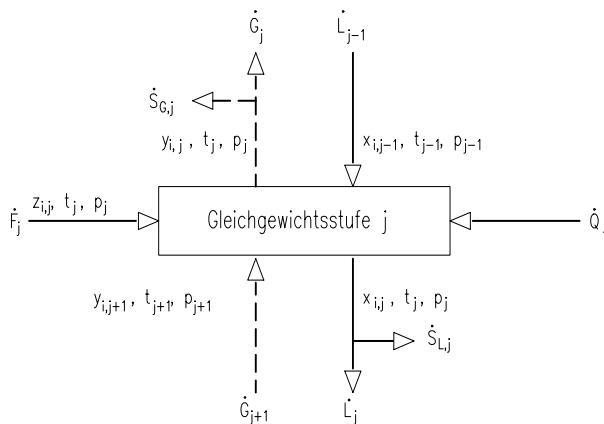


Abb. 4.2-33: Schematische Darstellung einer Gleichgewichtsstufe zur Ableitung der MESH-Gleichungen.

$$\dot{L}_{j-1} \cdot h_{L,j-1} + \dot{G}_{j+1} \cdot h_{G,j+1} + F_j \cdot h_{F,j} - (\dot{L}_j + \dot{S}_{L,j}) \cdot h_{L,j} - (\dot{G}_j + \dot{S}_{G,j}) \cdot h_{G,j} = 0 \quad (4.2-70)$$

Die MESH-Gleichungen bilden ein System von $n \cdot (2k + 3)$ Gleichungen. Für ein Gemisch mit fünf Komponenten ($k = 5$) und 50 Gleichgewichtsstufen ($n = 50$) ergeben sich 650 Gleichungen. Hinzu kommen noch komplexe Hilfsgleichungen zur Berechnung der Phasengleichgewichte und der Enthalpien beider Phasen.

Die Matrix der MESH-Gleichungen hat eine tridiagonale Struktur, da die Zustände auf der betrachteten Stufe j nur von den Zuständen auf der darüberliegenden Stufe $j-1$ (wegen des Zustroms von Flüssigkeit) und der darunter liegenden Stufe $j+1$ (wegen des Zustroms von Gas) abhängen.

Die MESH-Gleichungen stellen - entgegen dem ersten Augenschein - ein nicht-lineares Gleichungssystem dar. Insbesondere die Gleichgewichtskonstante K ist eine stark nichtlineare Funktion der Temperatur. Bei nicht idealem Phasengleichgewicht ergibt sich darüberhinaus auch eine nichtlineare Abhängigkeit von der Konzentration x . Über die Temperatur und die Konzentrationen ist das Gleichungssystem überdies stark gekoppelt.

Die Lösung der MESH-Gleichungen erfolgt vorzugsweise mit Hilfe des Newton-Raphson Verfahrens (z. B. Naphtali und Sandholm 1971). Hierzu wird das Gleichungssystem durch eine Taylorreihe im Bereich erster Schätzwerte \mathbf{x}_0 für alle Variablen linearisiert:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_0) \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0) = 0 . \quad (4.2-71)$$

Hierin bezeichnet \mathbf{F} den Vektor aller Funktionen und \mathbf{x} den Vektor aller Variablen. Mit \mathbf{J} wird die Jacobimatrix bezeichnet, die eine tridiagonale Blockstruktur hat. Das heißt, alle Elemente der tridiagonalen Matrix sind selbst Matrizen. Sie enthalten die partiellen Ableitungen jeder Variablen nach allen anderen Variablen. Das so linearisierte Gleichungssystem wird direkt gelöst. Dabei ergibt sich:

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_0 - \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) \cdot \mathbf{J}^{-1}(\mathbf{x}_0). \quad (4.2-72)$$

Hierin stellt der Vektor \mathbf{x}_1 eine exakte Lösung des linearisierten Gleichungssystems dar. Diese Lösung ist aber nur eine bessere Näherung des originären nichtlinearen Systems, sodass die Prozedur mehrfach wiederholt werden muss.

Die Invertierung der Jacobimatrix ist eine komplexe mathematische Operation, die durch die tridiagonale Struktur der Matrix erleichtert wird. Wegen der großen Zahl von Variablen und Gleichungen ist sie aber immer noch sehr aufwändig. Hinzu kommt, dass mehrere der partiellen Ableitungen in der Jacobimatrix numerisch berechnet werden müssen.

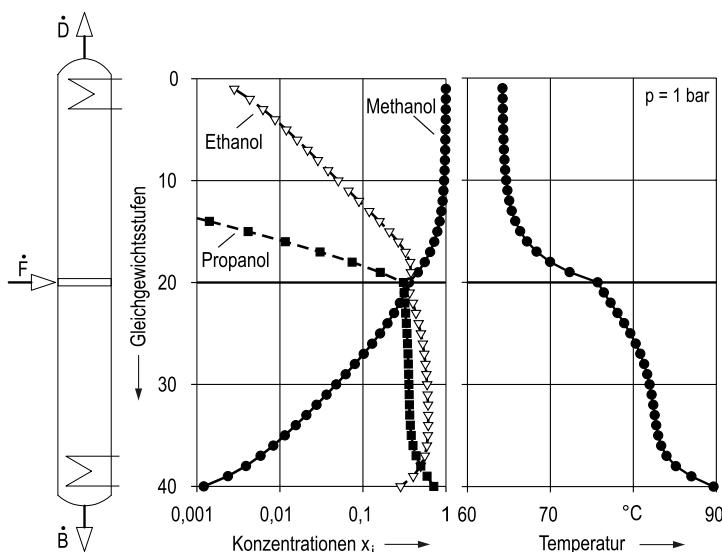


Abb. 4.2-34: Konzentrations- und Temperaturprofile in einer Rektifizierkolonne zur Abtrennung des Leichtsieders Methanol aus dem ternären Gemisch Methanol/Ethanol/Propanol.

Die Kolonnenberechnung wird im Allgemeinen so durchgeführt, dass zunächst die Kolonne vollständig spezifiziert wird. Dies umfasst die Vorgabe der Feedmenge, der Zahl der Gleichgewichtsstufen, der Feed- und Seitenabzugsstufen sowie der Heiz- bzw. Kühlleistung. Die rigorose Berechnung liefert neben den kolonneninternen Temperatur- und Konzentrationsprofilen auch die Zusammensetzungen und

Mengen der Produkte. Genügen diese nicht den Anforderungen, muss die Kolonne neu spezifiziert und der Rechengang wiederholt werden.

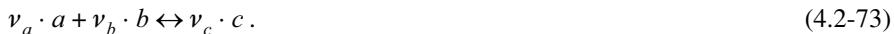
Die Abb. 4.2-34 zeigt ein typisches Resultat einer rigorosen thermodynamischen Kolonnenberechnung. Dargestellt sind die Flüssigkeitskonzentrationen aller Komponenten und die Flüssigkeitstemperatur längs der Kolonnenhöhe, die durch die Zahl der Gleichgewichtsstufen ausgedrückt wird.

Die thermodynamische Berechnung einer Vielkomponentenrektifikation ist, wie obige Ausführungen zeigen, eine komplexe mathematische Aufgabe. Von speziellen Firmen (z. B. AspenPlus, Hysis, Simulation Science, Process,...) werden Softwarepakete angeboten, die neben den mathematischen Lösungsalgorithmen auch Datenbanken zur Ermittlung der erforderlichen Stoffwerte, wie z. B. Phasengleichgewichte, enthalten. Man ist in der Regel gut beraten, von Eigenentwicklungen abzusehen und statt dessen diese kommerzielle Software zu verwenden.

4.2.2.4 Reaktivrektifikation

In jüngster Zeit hat die Reaktivrektifikation eine große Bedeutung erlangt. Man versteht darunter die simultane Durchführung einer Reaktion und einer Rektifikation in einer Gegenstromkolonne. Die Kombination dieser zwei Grundverfahren ist vorteilhaft bei sogenannten Gleichgewichtsreaktionen, wo die gebildeten Produkte den Fortgang der Reaktion behindern (z. B. Sundmacher u. Kienle 2003, Frey et al. 2003).

Die grundlegenden Mechanismen der Reaktivrektifikation sollen an folgender Reaktion erläutert werden, die nur in der Flüssigphase ablaufen soll:



Hierin bezeichnen a , b und c die beteiligten Substanzen in der Reihenfolge steigender Siedetemperaturen und ν_i die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten.

Für das chemische Gleichgewicht gilt:

$$K_R = \frac{x_c^{\nu_c}}{x_a^{\nu_a} \cdot x_b^{\nu_b}} . \quad (4.2-74)$$

Diese Funktion ergibt im Dreieckdiagramm der Abb. 4.2-35 eine Kurve, die zwischen den Substanzen a und b verläuft. Je größer der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_R ist, desto bauchiger ist diese Kurve.

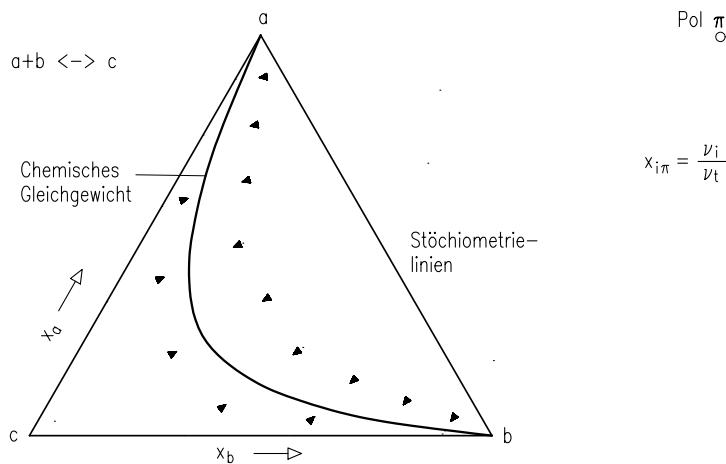


Abb. 4.2-35: Chemisches Gleichgewicht der Reaktion $a + b \leftrightarrow c$ mit $K_R = 8$. Alle Stöchiometrielinien schneiden sich in einem Pol π .

Die Konzentrationsänderung der Flüssigkeit durch die Reaktion kann mit Hilfe der Stöchiometrie berechnet werden. Nach (z. B. Stichlmair u. Frey 1998) gilt:

$$x_i = \frac{x_{i0} \cdot (\nu_k - \nu_t \cdot x_k) + \nu_i \cdot (x_k - x_{k0})}{\nu_k - \nu_t \cdot x_{k0}} \quad \text{mit} \quad \nu_t = \sum \nu_i. \quad (4.2-75)$$

Der durch obige Gleichung beschriebene lineare Zusammenhang ist in Abb. 4.2-35 durch punktierte Geraden (= Stöchiometrielinien) dargestellt. Wichtig ist, dass diese Geraden alle einem gemeinsamen Punkt, dem Pol π entspringen, dessen Koordinaten aus den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i wie folgt berechnet werden können:

$$x_{\pi i} = \nu_i / \sum \nu_i. \quad (4.2-76)$$

Dabei sind die Werte der stöchiometrischen Koeffizienten für die Edukte negativ und für die Produkte positiv einzusetzen.

Ist die Reaktion hinreichend schnell, und nur dann ist die Reaktivdestillation in einer Gegenstromkolonne sinnvoll, so liegen die Flüssigkeitszustände in der Kolonne stets auf der Kurve des chemischen Gleichgewichtes. Die Überlagerung der Rektifikation und der Reaktion kann sehr einfach in Abb. 4.2-36 betrachtet werden.

Der Flüssigkeitszustand an einer beliebigen Stelle in der Kolonne sei durch den Punkt 1 gekennzeichnet, der auf der Kurve des chemischen Gleichgewichtes liegt. Der hierzu im Gleichgewicht stehende Dampf hat die Zusammensetzung 1*. Die-

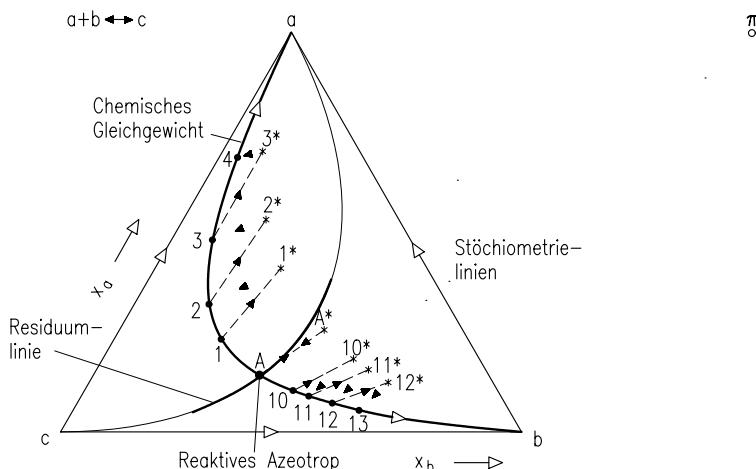


Abb. 4.2-36: Konstruktion einer reaktiven Destillationslinie für ein ternäres Gemisch.
 - - - Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, · · · · Stöchiometrielinien.

ser Dampf wird vollständig kondensiert, so dass ein Flüssigkeitsgemisch mit der gleichen Zusammensetzung entsteht. Diese Flüssigkeit ist nun nicht mehr am chemischen Gleichgewicht, so dass die Reaktion abläuft, die die Zusammensetzung entlang der Stöchiometrielinie durch den Punkt 1^* so lange verändert, bis das Gleichgewicht im Punkt 2^* erreicht ist. Der nachfolgende Destillationsschritt liefert einen Dampf vom Zustand 2^* . Nach totaler Kondensation erhält man die Flüssigkeit 2^* . Die nachfolgende Reaktion bewirkt wiederum eine Zustandsänderung entlang der entsprechenden Stöchiometrielinie bis zum Punkt 3 , und so fort. Eine Abfolge von derartigen Rektifikations- und Reaktionsschritten liefert die Zustände $1, 2, 3, \dots$ Diese Punkte können zu einer Linie vereinigt werden, die sich hin zum Leichtsieder a bewegt. Diese Linie wird als *reaktive Destillationslinie* bezeichnet.

Startet man diese Prozedur bei einem anderen Flüssigkeitszustand, beispielsweise beim Punkt 10 in Abb. 4.2-36, so erhält man für die Flüssigkeitszustände die Punktefolge $10, 12, 12, 13, \dots$, die sich hin zum Mittelsieder b bewegt.

Eine besondere Situation liegt dann vor, wenn man vom Punkt A auf dem chemischen Gleichgewicht ausgeht. Der dazu im Gleichgewicht stehende Dampf hat die Konzentration A^* . Nach Totalkondensation erhält man eine Flüssigkeit, die nicht am chemischen Gleichgewicht liegt. Die ablaufende chemische Reaktion bewirkt eine Zustandsänderung entlang der Stöchiometrielinie durch A^* hin zum chemischen Gleichgewicht, Punkt A , also zum Ausgangspunkt. Dies bedeutet, dass die Abfolge eines Rektifikations- und eines Reaktionsschrittes in diesem Fall keine Konzentrationsänderung mehr bewirkt. In Anlehnung an die normale Rektifikation

wird der Punkt A als *reaktives Azeotrop* bezeichnet. Er stellt für die Reaktivrektifikation eine Barriere dar (Frey u. Stichlmair 1998).

Am reaktiven Azeotrop bildet die Stöchiometrielinie eine Tangente an die Residuumslinie. Der Berührungs punkt liegt an der Stelle des Schnittpunktes dieser Linie mit der Kurve des Reaktionsgleichgewichtes. Diese Eigenschaft wird zur Bestimmung der Lage reaktiver Azeotrope genutzt (Stichlmair u. Fair 1998).

Prozesse der Reaktivrektifikation

Die reaktiven Destillationslinien beschreiben für schnelle Reaktionen unmittelbar das kolonneninterne Konzentrationsprofil. Aus ihrer Kenntnis lassen sich somit Prozesse der Reaktivrektifikation entwickeln (Stichlmair u. Frey 1998). Dies soll im Folgenden am Beispiel der gleichgewichtslimitierten Reaktion $a + b \leftrightarrow c$ gezeigt werden.

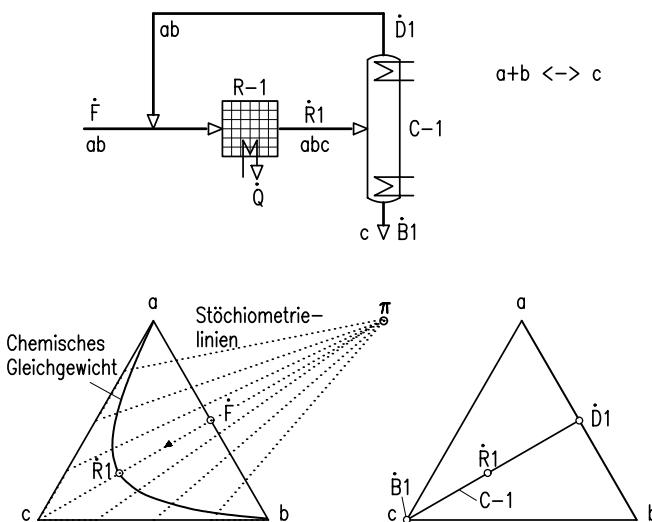


Abb. 4.2-37: Prozess mit sequentieller Durchführung der Reaktion $a + b \leftrightarrow c$ und Rektifikation.

Bei konventioneller Prozessführung, d. h. bei sequentieller Abfolge von Reaktion und Rektifikation, ergibt sich der in Abb. 4.2-37 gezeigte Prozess. Im Reaktor $R-1$ erfolgt die Umsetzung des Feeds \dot{F} in das ternäre Gemisch $\dot{R}1$, das infolge der ungünstigen Lage des chemischen Gleichgewichtes noch relativ viel an nicht umgesetzten Edukten a und b enthält. In der nachfolgenden Rektifikationskolonne $C-1$ wird das schwersiedende Produkt c am Sumpf abgetrennt. Die nicht umgesetzten Edukte fallen am Kopf der Kolonne an und werden zum Reaktor $R-1$ rezirkuliert.

liert. Je nach der Lage des chemischen Gleichgewichtes entstehen dabei große prozessinterne Rezirkulationsströme, die sehr ungünstig sind.

Die Abb. 4.2-38 zeigt den Prozess mit simultaner Durchführung von Reaktion und Rektifikation in einer Gegenstromkolonne. Hier erfolgt in der Kolonne eine vollständige Umsetzung der Edukte a und b in das Produkt c . Die Kolonne besteht im oberen Abschnitt aus einer reaktiven Sektion (z. B. mit Katalysator) und im unteren Teil aus einer rein destillativen Sektion.

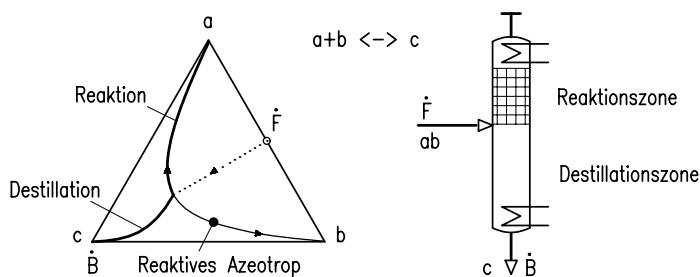


Abb. 4.2-38: Durchführung des Prozesses der Abb. 4.2-37 in einer Reaktivrektifikationskolonne.

Im Dreieckdiagramm der Abb. 4.2-38 lässt sich unmittelbar das Konzentrationsprofil in der Kolonne erkennen. Es folgt im oberen Teil der reaktiven Destillationslinie (d. h. chemisches Gleichgewicht) und im unteren Teil der nichtreaktiven Destillationslinie, die hin zum Produkt c verläuft. Wichtig ist, dass der Übergang von der reaktiven zur nicht-reaktiven Sektion vor Erreichen des reaktiven Azeotrops erfolgt, da dieses für die Reaktivrektifikation eine Barriere darstellt.

Die Reaktivdestillation bietet ein hohes Potential zur Prozessvereinfachung. Oftmals arbeiten dabei nur einzelne Sektionen der Kolonne reaktiv. Der Wechsel zwischen reaktiven und destillativen Sektionen lässt sich besonders einfach bei heterogener Katalyse realisieren. Bekannt sind Bauformen, bei denen der Katalysator beispielsweise in Füllkörperpackungen angeordnet ist (Krishna 2003).

4.2.3 Batchrektifikation

Die Batchrektifikation ist ein diskontinuierliches Trennverfahren, bei dem ein Vorlagenbehälter und eine Trennkolonne kombiniert werden. Durch die Trennwirkung der Kolonne werden aus dem Flüssigkeitsgemisch im Vorlagenbehälter die einzelnen Substanzen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte abgetrennt. Die Menge und Zusammensetzung der Produkte und der Flüssigkeit in der Vorlage ändern sich mit der Zeit. Der große Vorteil der Batchrektifikation liegt darin, dass in einem einzigen

gen Apparat auch Vielstoffgemische in die reinen Fraktionen zerlegt werden können. Nachteilig sind der komplizierte Betrieb der Anlage, der hohe Energiebedarf und die Gefahr der thermischen Zersetzung der Substanzen aufgrund der großen Verweilzeit im Behälter.

Die Abb. 4.2-39 zeigt einige Bauformen der Batchrektifikation. In der Praxis wird fast ausschließlich die Bauform A genutzt. Hierbei fallen die Bestandteile des Gemisches am Kopf der Kolonne in der zeitlichen Abfolge beginnend in dem Leichtsieder an.

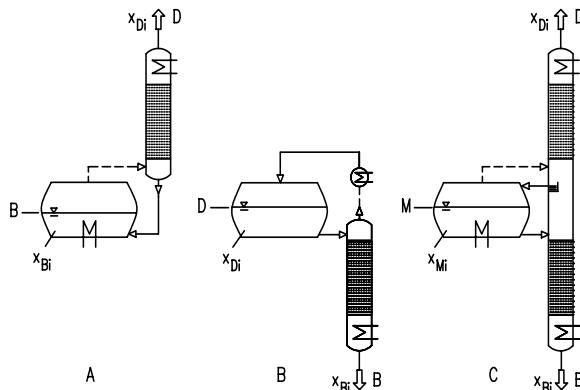


Abb. 4.2-39: Bauformen der Batchrektifikation: A) Standardbatchrektifikation, B) Inverse Batchrektifikation, C) Mittelbehälterbatchrektifikation.

Basis für die thermodynamische Berechnung der Batchrektifikation ist die *Rayleigh-Gleichung* (4.1-48):

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B}. \quad (4.2-77)$$

Im Gegensatz zur einfachen Batchdestillation stehen bei der Batchrektifikation die Konzentrationen x_D und x_B nicht im Gleichgewicht zueinander. Der Zusammenhang resultiert aus der Trennwirkung der Kolonne. Von maßgeblichem Einfluss sind somit neben dem Phasengleichgewicht die Trennstufenzahl der Kolonne und das Rückflussverhältnis.

4.2.3.1 Batchrektifikation binärer Gemische

Bei binären Gemischen kann der funktionale Zusammenhang zwischen x_D und x_B graphisch im McCabe-Thiele-Diagramm bestimmt werden. Dabei sind zwei Betriebsweisen zu unterscheiden.

Betrieb mit konstantem Rückflussverhältnis

Beim Betrieb mit konstantem Rückflussverhältnis ändern sich über der Zeit die Konzentrationen x_B und x_D . Für jedes Zeitelement werden graphisch die Wertepaare x_D und x_B im McCabe-Thiele-Diagramm bestimmt, wie in Abb. 4.2-40 gezeigt ist. Eine Integration der Rayleigh-Gleichung liefert:

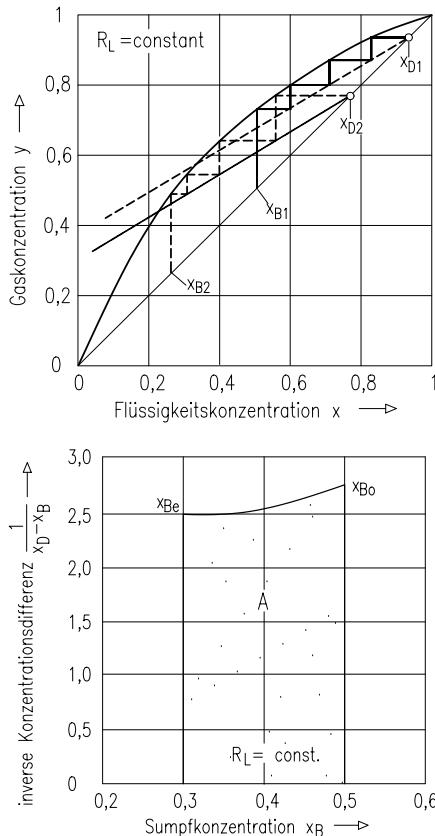


Abb. 4.2-40: Batchrektifikation mit konstantem Rückflussverhältnis.
Oben: Graphische Ermittlung von Paaren der Kopf- und Sumpfkonzentration.
Unten: Graphische Integration der Rayleigh-Gleichung.

$$\ln \frac{B_e}{B_0} = \int_{x_{B0}}^{x_{B_e}} \frac{dx_B}{x_D - x_B}. \quad (4.2-78)$$

Das Integral der rechten Seite wird graphisch gelöst, indem der Term $1/(x_D - x_B)$ über x_B aufgetragen wird. Die Fläche A in der Abb. 4.2-40 stellt den Wert des Integrals dar. Damit folgt:

$$B_e = B_0 \cdot \exp(A) \quad \text{bzw.} \quad D_e = B_0 \cdot (1 - \exp(-A)). \quad (4.2-79)$$

Die mittlere Destillatzusammensetzung errechnet sich zu:

$$x_{Dm} = \frac{x_{B0} - x_{Be} \cdot B_e / B_0}{1 - B_e / B_0}. \quad (4.2-80)$$

Der Energiebedarf kann mit $G = D \cdot (R_L + 1)$ wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{Q}{B_0 \cdot r} = (1 - B_e / B_0) \cdot (R_L + 1). \quad (4.2-81)$$

Hinweis: Bei großer Trennstufenzahl ($n \rightarrow \infty$) kann der Zusammenhang zwischen x_D und x_B analytisch formuliert werden. Durch Umformen der *Gleichung (4.2-31)* für das minimale Rückflussverhältnis R_{Lmin} folgt:

$$x_D = \frac{\alpha \cdot x_B}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_B} (R_L + 1) - R_L \cdot x_B. \quad (4.2-82)$$

Diese Gleichung wird in die Rayleigh-Gleichung eingesetzt und direkt integriert. Das Ergebnis für den Mindestenergiebedarf ist in der Abb. 4.2-42 dargestellt.

Betrieb mit konstanter Destillatkonzentration

Durch stetige Erhöhung des Rückflussverhältnisses kann trotz abfallender Konzentration x_B in der Vorlage eine konstante Destillatkonzentration x_D aufrechterhalten werden, wie in Abb. 4.2-41 gezeigt ist.

Die Berechnung erfolgt mittels Mengen- und Stoffbilanzen:

$$B = B_0 = B + D \quad \Rightarrow \quad D = B_0 - B \quad (4.2-83)$$

$$B_0 \cdot x_{B0} = D \cdot x_D + B \cdot x_B = B_0 \cdot x_D - B \cdot x_D + B \cdot x_B. \quad (4.2-84)$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$B_0 \cdot (x_D - x_{B0}) = B \cdot (x_D - x_B) \quad \text{bzw.} \quad B = B_0 \cdot \frac{x_D - x_{B0}}{x_D - x_B}. \quad (4.2-85)$$

Eine Differentiation liefert:

$$dB = B_0 \cdot \frac{x_D - x_{B0}}{(x_D - x_B)^2} \cdot dx_B. \quad (4.2-86)$$

Für den Energiebedarf gilt:

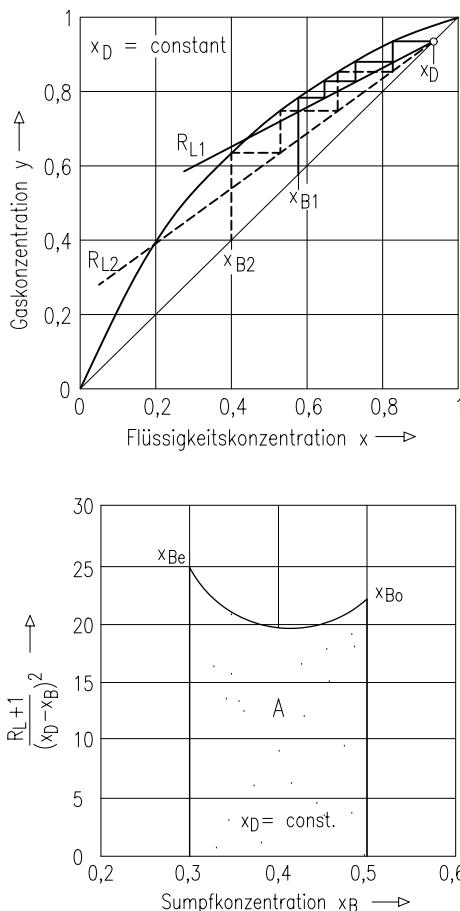


Abb. 4.2-41: Batchrektifikation mit konstanter Destillatkonzentration.

Oben: Bestimmung des Zusammenhangs von x_D , x_B und R_L .

Unten: Graphische Integration der Rayleigh-Gleichung.

$$dQ = -dD \cdot (R_L + 1) \cdot r. \quad (4.2-87)$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass die erzeugte Dampfmenge um den Faktor $(R_L + 1)$ größer ist als die Destillatmenge. Mit $dD = -dB$ folgt:

$$\frac{dQ}{B_0 \cdot r} = (x_D - x_{B_0}) \cdot \frac{R_L + 1}{(x_D - x_B)^2} \cdot dx_B. \quad (4.2-88)$$

Eine Integration ergibt:

$$\frac{Q}{B_0 \cdot r} = (x_D - x_{B0}) \int_{x_{B0}}^{x_{Be}} \frac{R_L + 1}{(x_D - x_B)^2} \cdot dx_B . \quad (4.2-89)$$

Die rechte Seite der Gleichung wird mit Hilfe der Abb. 4.2-41 graphisch integriert. Mit der Fläche A gilt:

$$\frac{Q}{B_0 \cdot r} = (x_D - x_{B0}) \cdot A . \quad (4.2-90)$$

Hinweis: Für sehr hohe Stufenzahl ist wiederum eine analytische Lösung des Integrals möglich. Das Ergebnis zeigt die Abb. 4.2-42.

Vergleich des Energiebedarfs beider Betriebsweisen

Die Abb. 4.2-42 zeigt einen Vergleich des Mindestenergiebedarfs der beiden Formen der Batchrektifikation und zusätzlich der kontinuierlichen Rektifikation. Insbesondere bei hohen Ausbeuten an Leichtsieder ist die kontinuierliche Rektifikation der Batchrektifikation weit überlegen.

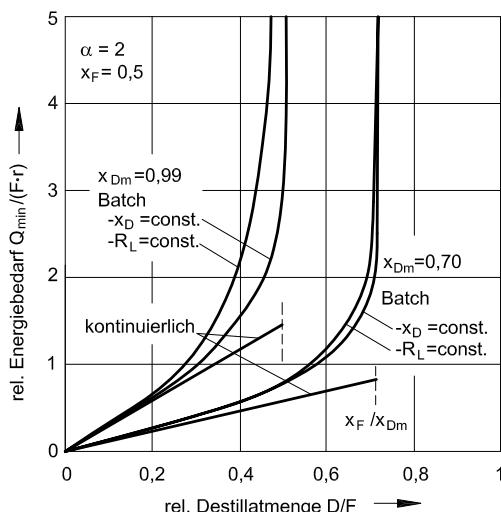


Abb. 4.2-42: Vergleich des Mindestenergiebedarfs der beiden Betriebsweisen der Batchrektifikation und der kontinuierlichen Rektifikation für zwei unterschiedliche Produktkonzentrationen.

4.2.3.2 Batchrektifikation ternärer Gemische

Die Rayleigh-Gleichung gilt für jede Komponente i des Gemisches. Somit lässt sich formulieren:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_{Ba}}{x_{Da} - x_{Ba}} \quad \text{und} \quad \frac{dB}{B} = \frac{dx_{Bb}}{x_{Db} - x_{Bb}}. \quad (4.2-91)$$

Durch Eliminieren des Terms dB/B erhält man:

$$\frac{dx_{Ba}}{dx_{Bb}} = \frac{x_{Da} - x_{Ba}}{x_{Db} - x_{Bb}}. \quad (4.2-92)$$

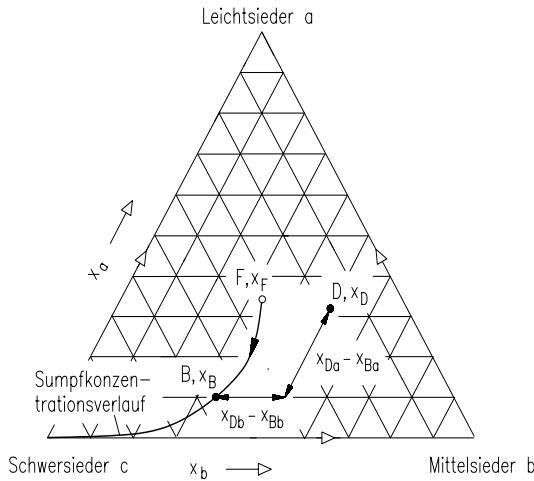


Abb. 4.2-43: Verlauf der Zustandänderungen in der Vorlage und des Destillates.

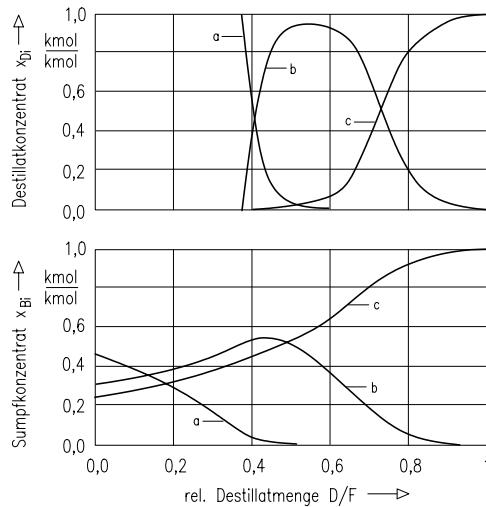


Abb. 4.2-44: Übliche Darstellung der Konzentrationsverläufe im Destillat und im Vorlagenbehälter.

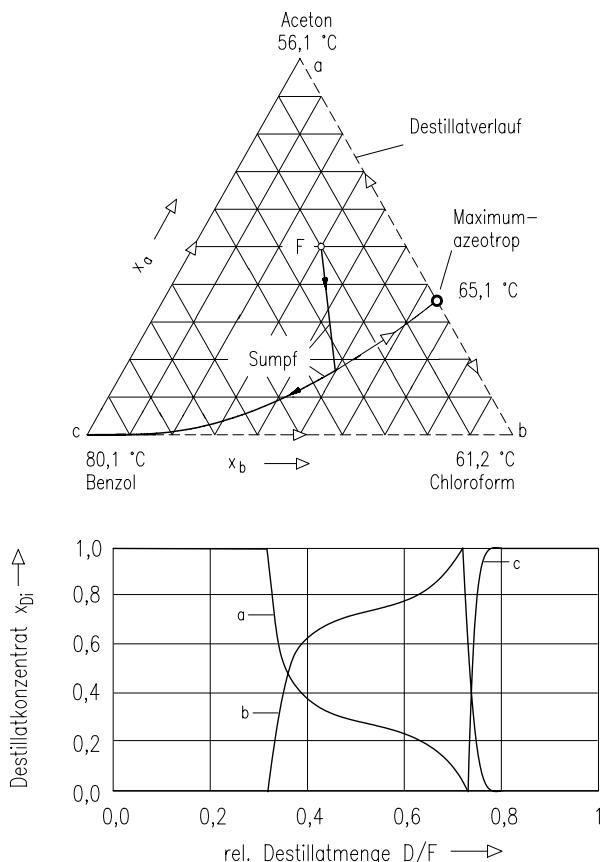


Abb. 4.2-45: Konzentrationsprofile für eine Batchrektifikation des ternären Gemisches Aceton/Chloroform/Benzol. Dieses Gemisch bildet ein Maximumazeotrop und eine Destillationsgrenze, die den Konzentrationsbereich in zwei Destillationsfelder teilt.

Oben: Verlauf der Konzentration im Vorlagenbehälter.

Unten: Zusammensetzung des Kopfproduktes aufgetragen über der relativen Destillatmenge.

Diese Gleichung beschreibt die Konzentrationsänderung im Vorlagenbehälter während der Rektifikation. Der jeweilige Destillatzustand liegt auf einer Tangente an der augenblicklichen Konzentration auf der Zustandslinie, wie in Abb. 4.2-43 gezeigt ist.

Die Darstellung im Dreieckdiagramm zeigt die Zusammenhänge sehr deutlich, ist aber unüblich. Meist werden die Konzentrationsverläufe im Destillat x_D und in der Vorlage x_B über der relativen Destillatmenge D/F dargestellt wie in Abb. 4.2-44 gezeigt. Man erkennt dabei sehr deutlich, dass die einzelnen Substanzen in zeitli-

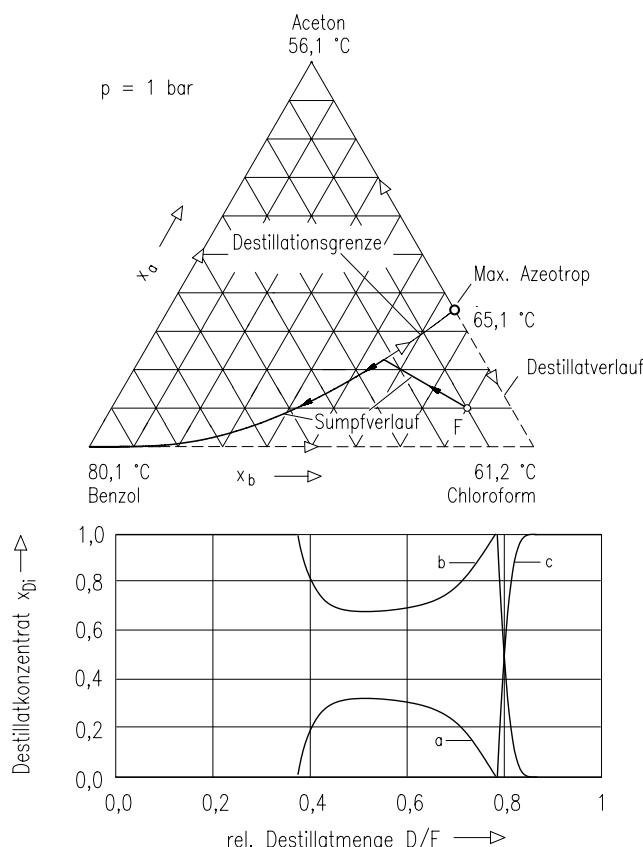


Abb. 4.2-46: Konzentrationsprofile für eine Batchrektifikation des ternären Gemisches Aceton/Chloroform/Benzol. Das Feed befindet sich in dem Destillationsfeld, in dem der Mittelsieder als erstes Kopfprodukt abgetrennt wird.

Oben: Verlauf der Konzentration im Vorlagenbehälter.

Unten: Zusammensetzung des Kopfproduktes aufgetragen über der relativen Destillatmenge.

cher Abfolge in fast reiner Form als Kopfprodukt anfallen. Im Vorlagebehälter durchlaufen die Mittelsieder ein Konzentrationsmaximum.

In Gemischen mit Azeotropen und Grenzdestillationslinien sind die Vorgänge wesentlich komplizierter. Eine Grenzdestillationslinie unterteilt bekanntlich ein Gemisch in Bereiche mit unterschiedlichen Kopf- bzw. Sumpfprodukten. Beim Gemisch Aceton/Chloroform/Wasser wird zunächst das Aceton als Kopfprodukt gewonnen. Dadurch verarmt die Vorlage an Aceton, wie in Abb. 4.2-45 gezeigt ist. Sobald die Flüssigkeit in der Vorlage die Grenzdestillationslinie erreicht hat, kann kein reines Aceton mehr gewonnen werden. Dort münden die Zustandslinien in die

Grenzdestillationslinien ein. Der Destillatzustand liegt dann auf einer Tangente an den jeweiligen Zustand der Grenzdestillationslinien (besser: Grenzresiduumslinien), wie Abb. 4.2-45 zeigt.

Liegt das Feed im unteren Destillationsfeld, so wird zunächst reines Chloroform als Destillat abgetrennt, siehe Abb. 4.2-46. Nach Erreichen der Grenzdestillationslinie verläuft der Zustand der Flüssigkeit in der Vorlage entlang der Grenzdestillationslinie hin zum Schwersieder Benzol. Dabei sinkt der Gehalt an Chloroform im Destillat zunächst schnell ab und steigt dann langsam wieder an. Dieses Verhalten kann nur im Dreieckdiagramm verstanden werden.

4.2.3.3 Batchreaktivrektifikation

Die Batchreaktivrektifikation stellt eine Kombination aus Reaktion, die überwiegend im Vorlagenbehälter abläuft, und Rektifikation dar. Durch die Rektifikation werden die Reaktionsprodukte aus dem Vorlagenbehälter abgetrennt, so dass auch bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen ein vollständiger Umsatz erreicht wird.

In Abb. 4.2-47 (linker Teil) ist die Standardapparatur für diesen Prozess gezeigt, die sehr häufig bei der Synthese kleiner Mengen an Spezialchemikalien eingesetzt wird. Die Edukte werden in den Vorlagenbehälter gegeben und, eventuell nach Zugabe eines Katalysators, erwärmt, so dass die Reaktion zum Laufen kommt. Die Reaktionsprodukte werden am Kopf der Kolonne abgezogen.

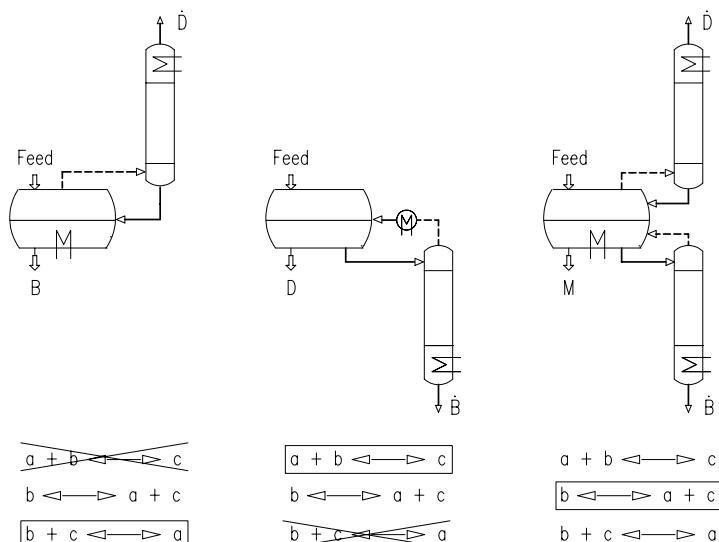


Abb. 4.2-47: Prozessstrukturen der Batchreaktivrektifikation mit Beispielen geeigneter Reaktionsklassen.

Dieser konventionelle Prozess eignet sich allerdings nur für ganz bestimmte Reaktionsklassen, beispielsweise für die Umsetzung von zwei Schwersieder b und c zum Leichtsieder a . Durch die stetige Abtrennung dieses leichtsiedenden Produktes aus dem Reaktionsraum wird das Reaktionsgleichgewicht nach dem Le Chatelierschen Prinzip so verschoben, dass auch bei Vorliegen einer Gleichgewichtsreaktion eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann.

Dieser Prozess ist auch möglich, wenn an der Reaktion mehrere schwersiedende Substanzen beteiligt sind. Er ist im Prinzip auch einsetzbar bei Zersetzungreaktionen, wenn beispielsweise eine schwersiedende Substanz c in zwei leichtere Komponenten zerlegt werden soll. Hier werden am Kopf beide Produktkomponenten abgetrennt.

Nicht ganz so günstig ist dieser Prozess, wenn beispielsweise eine mittelsiedende Substanz b in eine leichtsiedende und in eine schwersiedende Komponente zerlegt werden soll. Durch die Abtrennung des Leichtsieders a wird ebenfalls das Gleichgewicht in Richtung hin zu den Produkten verschoben, aber nicht so effektiv, weil ja das schwere Produkt c im Vorlagenbehälter verbleibt. Der Prozess in Abb. 4.2-47 (linker Teil) eignet sich jedoch nicht, wenn die Edukte leichter sieden als die Produkte, da dann ja die Edukte aus dem Reaktionsraum abgetrennt würden.

Für Reaktionen des Typs $a + b \leftrightarrow c$ benötigt man eine inverse Batchrektifikationskolonne. Diese inverse Konfiguration ist immer dann günstig, wenn leichte Komponenten zu einem schweren Produkt umgesetzt werden, wobei der Fortgang der Reaktion durch die Bildung der schweren Produkte behindert wird. Dadurch, dass die schweren Komponenten stetig aus dem Prozess ausgeschleust werden, kann auch in diesem Fall ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Weniger günstig ist die Zersetzung einer mittelsiedenden Substanz b in eine leichte a und eine schwere Substanz c . Nur die schwere Substanz wird durch die Kolonne als Sumpfprodukt ausgeschleust, die leichte Substanz reichert sich im Vorlagenbehälter an und behindert aufgrund der Lage des chemischen Gleichgewichtes den Fortgang der Reaktion. Völlig ungeeignet ist die inverse Batchrektifikation, wenn die Edukte schwerer als die Produkte sind.

Die dritte Möglichkeit ist die Verwendung einer Mittelbehälterkolonne, siehe Abb. 4.2-47 (rechter Teil). Sie eignet sich besonders gut für Reaktionen des Typs $b \leftrightarrow a + c$. Das mittelsiedende Edukt b wird im Behälter vorgelegt, wo die chemische Reaktion stattfindet. Die beiden gebildeten Produkte a und c behindern aufgrund der Gleichgewichtslage den Fortgang der Reaktion. Sie werden jedoch als Kopfprodukt des oberen Kolonnenabschnittes und als Sumpfprodukt des unteren Kolonnenabschnittes stetig ausgeschleust, so dass ein vollständiger Umsatz erreicht werden kann.

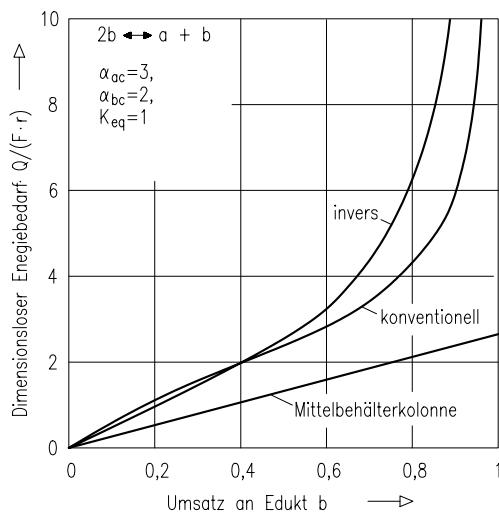


Abb. 4.2-48: Energiebedarf der drei Prozessstrukturen für die Gleichgewichtsreaktion $2b \leftrightarrow a + c$.

Für Zersetzungsreaktionen des Typs $b \leftrightarrow a + c$ sind im Prinzip alle drei Konfigurationen geeignet. Allerdings ist die Mittelbehälterkonfiguration mit Abstand die energetisch beste. Dies wird an Hand der Ergebnisse rigoroser Berechnungen in Abb. 4.2-48 gezeigt. Die relativen Flüchtigkeiten α_{ac} wurden mit 3 angenommen, α_{bc} mit 2. Die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion hatte einen Wert von $K_R = 1$. Eine rigorose Berechnung dieser Vorgänge ergab den Energiebedarf in Abhängigkeit vom Umsatz. Bei einer inversen Kolonne steigt der Energiebedarf insbesondere für hohe Umsätze sehr stark an. Zum Schluss wird er unendlich groß. Bei der konventionellen Batchrektifikation ist der Anstieg ebenfalls sehr signifikant. Allerdings ist der Kurvenverlauf deutlich niedriger. Bei einer Mittelbehälterkolonne dagegen steigt der Energiebedarf linear mit dem Umsatz an, so dass auch bei vollständigem Umsatz noch ein endlicher Wert vorliegt. Der Verlauf dieser Kurven und die gegenseitige Zuordnung hängen von den jeweiligen Werten der relativen Flüchtigkeiten α und der Gleichgewichtskonstanten K_R der Reaktion ab. Aber stets ist bei dem betrachteten Reaktionstyp die Mittelbehälterkolonne den beiden anderen Prozessstrukturen deutlich überlegen. Diese Ausführungen zeigen, dass die Effektivität eines Batchprozesses ganz entscheidend von der Wahl der richtigen Prozessstruktur abhängt. Da bei der Batchrektifikation ein hoher Energiebedarf gleichbedeutend mit einer langen Prozessdauer ist, werden bei Wahl einer nicht optimalen Prozessstruktur nicht nur die Produktionskosten signifikant erhöht, sondern auch die Kapazität der Produktionsanlage drastisch reduziert.

4.3 Absorption, Desorption

Unter Absorption (Wäsche) versteht man das Lösen gasförmiger Stoffe (Absorp-tive) in einer Flüssigkeit (Absorbens, Waschmittel). Der umgekehrte Vorgang wird als Desorption (Strippen) bezeichnet.

Technische Durchführung der Absorption

Die Absorption ist in der Regel gekoppelt mit einer Regeneration des Waschmittels, da das Waschmittel wieder verwendet werden soll. Das Waschmittel wird somit im Kreis gefahren, wie in Abb. 4.3-1 gezeigt ist.

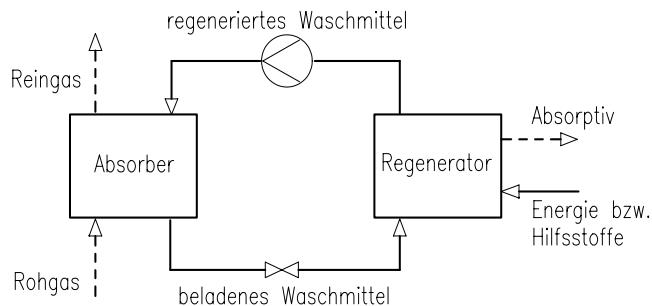


Abb. 4.3-1: Verfahrensschema eines Absorptionsprozesses.

Im Grundsatz können alle Stofftrennverfahren zur Regeneration des beladenen Waschmittels eingesetzt werden. Besonders oft verwendet werden das Drosseln, das Strippen mit Inertgas und die Rektifikation. Die Verfahren werden oft auch kombiniert, siehe Abb. 4.3-2.

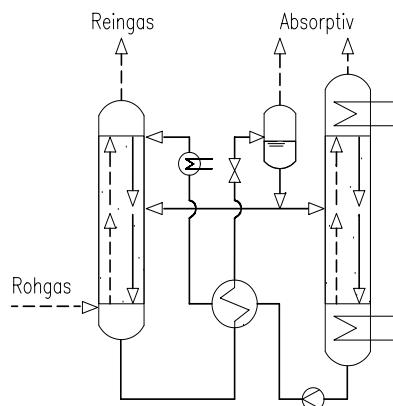


Abb. 4.3-2: Absorptionsprozess mit Regeneration des Waschmittels durch Drosseln und Rektifizieren.

Die wichtigsten Bauarten von Absorptionsapparaten sind Packungskolonne und Bodenkolonne. Insbesondere bei der chemischen Wäsche werden auch andere Apparate, wie z. B. Sprühturm, Fallfilmabsorber, Venturiwäscher, Strahlwäscher oder Blasensäule eingesetzt.

4.3.1 Absorptionsgleichgewicht

Das Absorptionsgleichgewicht wird vorzugsweise durch das Henrysche Gesetz (Henry 1803) beschrieben:

$$p_i = H e_{ij} \cdot x_i \quad (4.3-1)$$

Der Henrykoeffizient $H e_{ij}$ hängt ab von der Art des Absorptivs i und des Absorbens j . Sein Wert steigt mit der Temperatur stark an.

In der Praxis wird oft der Bunsensche Absorptionskoeffizient α verwendet, dessen Definition wie folgt lautet:

$$\alpha_i = \frac{m_N^3 \text{ gel. Absorptiv } i}{m^3 \text{ reines Absorbens}} \quad \text{bei } p_i = 1 \text{ bar}. \quad (4.3-2)$$

Im Kern ist α_i eine Konzentrationsangabe der Flüssigkeit. Die dazugehörige Konzentration des Gases wird durch den Partialdruck des Gases, meist $p_i = 1 \text{ bar}$, ausgedrückt. Es gilt folgende Umrechnung:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j} = \frac{1}{1 + n_j/n_i}. \quad (4.3-3)$$

Hierin bezeichnet n die Zahl der Mole des Absorptivs i und des Waschmittels j . Die Werte für n_i und n_j errechnen sich zu:

$$n_i = \frac{\alpha_i [m_N^3/m^3] \cdot V_j[m^3]}{\tilde{V}_N[m_N^3/kmol]} \quad \text{und} \quad n_j = \frac{V_j[m^3] \cdot \rho_j[kg/m^3]}{\tilde{M}_j[kg/kmol]}. \quad (4.3-4)$$

\tilde{V}_N ist das normierte Molvolumen mit $\tilde{V}_N = 22,413 m_N^3/kmol$. Aus obigen Gleichungen folgt:

$$x_i = \frac{\alpha_i \cdot V_j / \tilde{V}_N}{\alpha_i \cdot V_j / \tilde{V}_N + V_j \cdot \rho_j / \tilde{M}_j} = \frac{1}{1 + \tilde{V}_N \cdot \rho_j / (\alpha_i \cdot \tilde{M}_j)}. \quad (4.3-5)$$

Unter Verwendung des Henry'schen Gesetzes $p_i = H e_{ij} \cdot x_i$ ergibt sich schließlich:

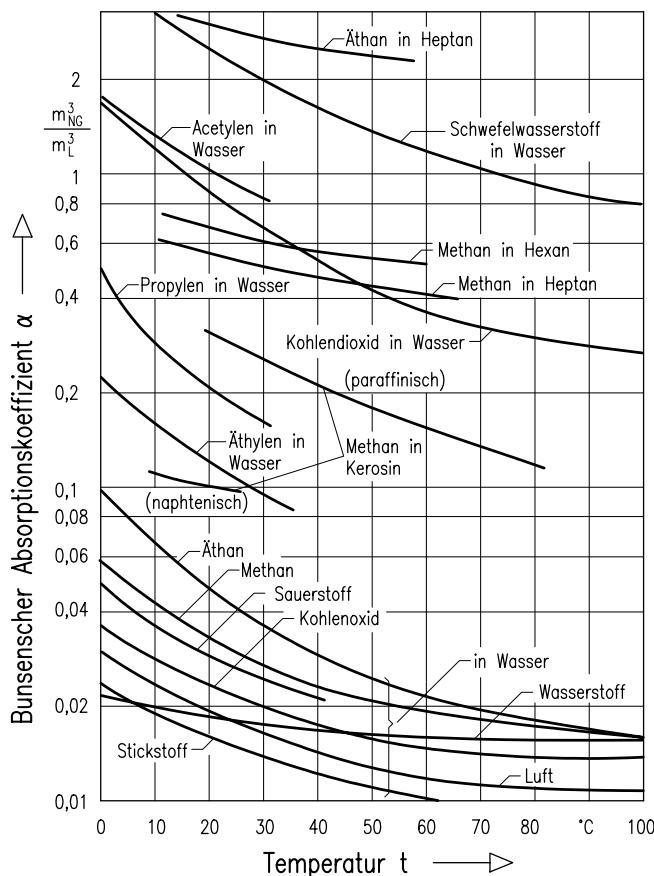


Abb. 4.3-3: Werte des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten einiger Gase in Abhängigkeit von der Temperatur; nach (Landolt-Börnstein 1980).

$$1\text{bar} = H_{e_{ij}} \cdot \frac{1}{1 + \tilde{V}_N \cdot \rho_j / (\alpha_i \cdot \tilde{M}_j)}. \quad (4.3-6)$$

Damit kann der Wert des Henry-Koeffizienten $H_{e_{ij}}$ aus dem Bunsenschen Absorptionskoeffizienten α_i wie folgt ermittelt werden:

$$H_{e_{ij}} = \left(1\text{bar} + \frac{\tilde{V}_N \cdot \rho_j}{\alpha_i \cdot \tilde{M}_j} \right). \quad (4.3-7)$$

Oft wird auch der technische Absorptionskoeffizient λ_i verwendet, der die gelöste Gasmenge pro Masse Lösungsmittel angibt. Werte für α_i bzw. λ_i finden sich beispielsweise in (Landolt-Börnstein 1980). Einige Werte des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten sind in der Abb. 4.3-3 gezeigt.

4.3.2 Physikalische Absorption

Die thermodynamische Berechnung der Absorption erfolgt in Analogie zur Berechnung der Rektifikation. Wichtige Größen sind dabei die minimale Waschmittelmenge und die minimale Stripgasmenge. Beide Kenngrößen können über einfache Stoffbilanzen direkt ermittelt werden.

4.3.2.1 Minimale Waschmittelmenge

Eine Stoffbilanz für eine Absorption in einer Gegenstromkolonne mit sehr vielen Trennstufen liefert mit den Bezeichnungen gemäß Abb. 4.3-4:

$$\dot{G}_u \cdot y_{iu} = \dot{L}_u \cdot x_{iu} \quad \Rightarrow \quad \dot{L}_u = \dot{G}_u \cdot \frac{y_{iu}}{x_{iu}}. \quad (4.3-8)$$

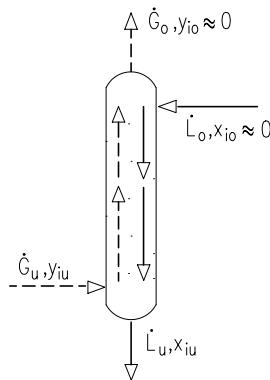


Abb. 4.3-4: Stoffbilanz um eine Absorptionskolonne zur Bestimmung der minimalen Waschmittelmenge.

Im günstigsten Fall erreicht die Flüssigkeitskonzentration x_{iu} den Gleichgewichtswert zur Gaskonzentration y_{iu} . Für dieses Gleichgewicht ergibt sich:

$$\left(\frac{y_{iu}}{x_{iu}}\right)^* = \frac{H e_{ij}}{p}. \quad (4.3-9)$$

Daraus folgt:

$$\dot{L}_{umin} = \dot{G}_u \cdot \frac{H e_{ij}}{p}. \quad (4.3-10)$$

Die benötigte Waschmittelmenge ist somit direkt proportional der Rohgasmenge und umgekehrt proportional dem Druck. Da der Henrykoeffizient mit der Temperatur ansteigt, sind niedrige Temperaturen für die Absorption günstig. Wichtig ist, dass gemäß obiger Gleichung die benötigte Waschmittelmenge unabhängig von der

Rohgaskonzentration y_{iu} ist. Für technische Anlagen verwendet man meist folgenden Richtwert für die tatsächliche Waschmittelmenge:

$$\dot{L} \approx 1,3 \cdot \dot{L}_{min}. \quad (4.3-11)$$

4.3.2.2 Minimale Stripgasmenge

In analoger Weise kann die minimale Stripgasmenge eines Desorptionsprozesses bestimmt werden. Eine Mengenbilanz liefert gemäß Abb. 4.3-5:

$$\dot{L}_o \cdot x_{io} = \dot{G}_o \cdot y_{io} \quad \Rightarrow \quad \dot{G}_o = \dot{L}_o \cdot \frac{x_{io}}{y_{io}}. \quad (4.3-12)$$

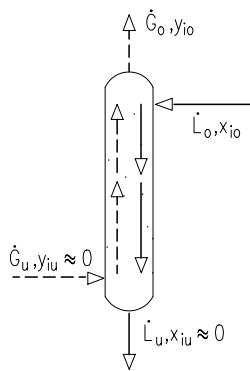


Abb. 4.3-5: Stoffbilanz um eine Desorptionskolonne zur Ermittlung der minimalen Stripgasmenge.

Im Extremfall wird am Kolonnenkopf das Phasengleichgewicht gemäß $y_{io}^* = H e_{ij}/p \cdot x_{io}$ erreicht. Daraus folgt:

$$\dot{G}_{omin} = \dot{L}_o \cdot \frac{p}{H e_{ij}}. \quad (4.3-13)$$

Nach dieser Gleichung sind für die Desorption ein niedriger Druck und eine hohe Temperatur günstig. Die minimale Stripgasmenge ist direkt proportional der Flüssigkeitsmenge \dot{L}_o . Es besteht keine Abhängigkeit von der Flüssigkeitskonzentration.

Die genaue Bestimmung der Waschmittelmenge bzw. der Stripgasmenge erfolgt in einem modifizierten McCabe-Thiele-Diagramm.

4.3.2.3 Graphische Bestimmung der Zahl der Gleichgewichtsstufen

Die Bestimmung der Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen erfolgt in Analogie zur Rektifikation in einem Arbeitsdiagramm, das jedoch aus folgenden Grün-

den modifiziert werden muss. Das Rohgas besteht meist aus einem inerten Trägergas \dot{G}_t und dem Absorptiv. Da das Absorptiv auf dem Weg durch die Kolonne in die flüssige Phase übergeht, vermindert sich innerhalb der Kolonne die Gasmenge. In gleicher Weise erhöht sich die Flüssigkeitsmenge. Das Verhältnis \dot{L}/\dot{G} verändert sich mit der Folge, dass die Arbeitslinie keine Gerade mehr ist. Sie muss daher jeweils punktweise berechnet werden. Diese Schwierigkeit kann durch die Verwendung von Beladungen Y und X als Konzentrationsmaße vermieden werden. Es gelten folgende Definitionen:

$$Y_i \equiv \frac{n_i}{n_t} \quad \text{und} \quad X_i \equiv \frac{n_i}{n_t}. \quad (4.3-14)$$

Bei sehr niedrigen Konzentrationen verschwinden die Unterschiede zwischen Beladungen X, Y und Anteilen x, y .

Eine Stoffbilanz um das untere Ende der Kolonne liefert gemäß Abb. 4.3-6:

$$\dot{G}_t \cdot Y_u + \dot{L}_t \cdot X = \dot{G}_t \cdot Y + \dot{L}_t \cdot X_u. \quad (4.3-15)$$

Nach Umformung erhält man:

$$Y = \frac{\dot{L}_t}{\dot{G}_t} \cdot X + \left(Y_u - \frac{\dot{L}_t}{\dot{G}_t} \cdot X_u \right) \quad \text{oder} \quad Y = \frac{\dot{L}_t}{\dot{G}_t} \cdot X + \left(Y_o - \frac{\dot{L}_t}{\dot{G}_t} \cdot X_o \right). \quad (4.3-16)$$

In dieser Form ist die Arbeitslinie eine Gerade im Y/X -Diagramm der Abb. 4.3-7.

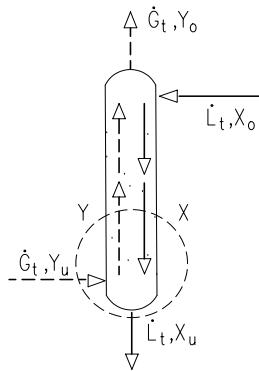


Abb. 4.3-6: Stoffbilanz zur Ermittlung der Gleichgewichtslinie einer Absorptionskolonne.

Ermittlung der Gleichgewichtslinie bei der isothermen Absorption

Bei der isothermen Absorption wird das Phasengleichgewicht mit dem Henryschen Gesetz formuliert, das einen linearen Zusammenhang zwischen x und y beschreibt.

Aus den oben dargelegten Gründen müssen anstelle der Konzentrationen x und y die Beladungen X und Y verwendet werden. Es gelten folgende Umrechnungen:

$$y = \frac{Y}{1+Y} = \frac{1}{1+1/Y} \quad \text{und} \quad x = \frac{X}{1+X} = \frac{1}{1+1/X}. \quad (4.3-17)$$

Daraus ergibt sich folgende Schreibweise des Henryschen Gesetzes:

$$\frac{1}{1+1/Y} = \frac{He_{ij}}{p} \cdot \frac{1}{1+1/X}. \quad (4.3-18)$$

Nach Umformung folgt die Gleichung der GleichgewichtsIsothermen zu:

$$Y = \frac{He_{ij} \cdot X}{p + X \cdot (p - H_{ij})}. \quad (4.3-19)$$

Die Abb. 4.3-7 zeigt die graphische Darstellung der Arbeitslinie und der Gleichgewichtslinie in einem Y/X -Diagramm. Wie bei der Rektifikation wird die Trennschwierigkeit durch Treppenzüge zwischen den beiden Linien ermittelt. Die Desorption wird in analoger Weise berechnet. Wie in Abb. 4.3-7 (rechter Teil) gezeigt ist, liegt im Fall der Desorption die Arbeitslinie im Y/X -Diagramm unter der Gleichgewichtslinie, wie es auch bei der Rektifikation der Fall ist.

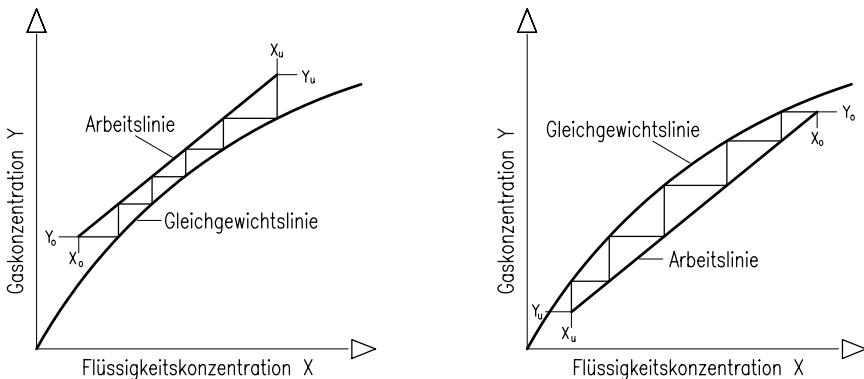


Abb. 4.3-7: Arbeitsdiagramm zur Bestimmung der Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen bei der Absorption (links) und der Desorption (rechts).

Ermittlung der Gleichgewichtskurve bei der nicht-isothermen Absorption

Bei der Absorption wird eine Phasenumwandlungswärme q analog zur Kondensationswärme frei, so dass insbesondere bei höheren Rohgaskonzentrationen der Absorptionsvorgang nicht mehr isotherm verläuft. Die Absorptionswärme wird durch eine Temperaturerhöhung des Waschmittels aufgenommen. Damit gilt:

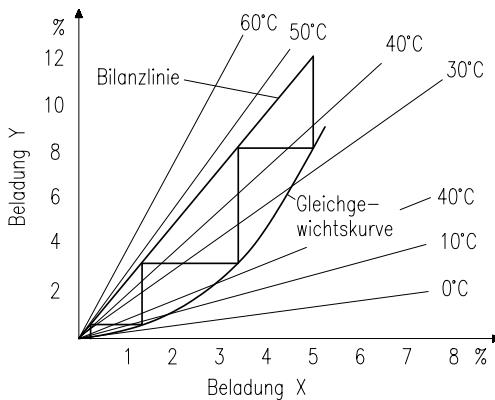


Abb. 4.3-8: Arbeitsdiagramm bei nicht-isothermer Absorption am Beispiel der Absorption von Ammoniak aus Luft in Wasser.

$$\dot{L} \cdot c_L \cdot \Delta T = \dot{L} \cdot \Delta X \cdot q \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = \Delta X \cdot q / c_L. \quad (4.3-20)$$

Die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit ΔT wird groß bei hoher Beladung X des Waschmittels (gute Löslichkeit), bei großer Absorptionswärme q und bei kleiner molarer Wärmekapazität c_L des Waschmittels.

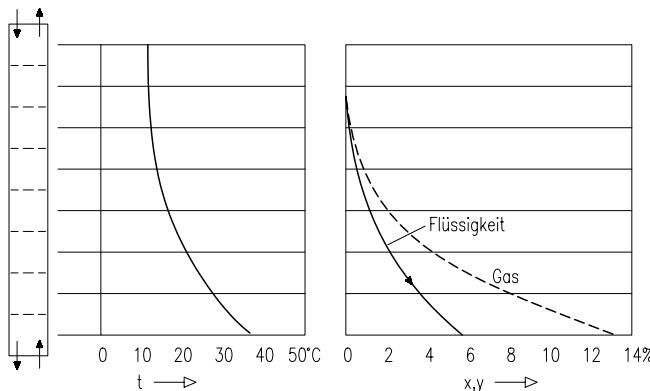


Abb. 4.3-9: Temperatur- und Konzentrationsprofile längs einer nicht-isothermen Absorptionskolonne.

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ist stark temperaturabhängig. Man muss also den Temperaturverlauf ermitteln. Dies geschieht mit Hilfe der obigen Beziehung. Man zeichnet in das Arbeitsdiagramm mehrere Gleichgewichtsisonthenen ein. Für jede Flüssigkeitsbeladung X wird dann aus obiger Beziehung die zugehörige Temperatur ermittelt. Damit kann punktweise die reale Gleichge-

wichtskurve gefunden werden. Dabei ergibt sich die in Abb. 4.3-8 gezeigt Kurve. Einen typischen Verlauf der Temperaturen und der Konzentrationen innerhalb der Kolonne zeigt die Abb. 4.3-9.

4.3.2.4 Vergleich zwischen Absorption/Desorption und Rektifikation

Zwischen der Absorption/Desorption und der Rektifikation besteht eine sehr weitgehende Analogie, da innerhalb der Kolonne im Prinzip die gleichen Vorgänge ablaufen. Gas und Flüssigkeit bewegen sich im Gegenstrom zueinander, wobei zwischen den beiden Phasen ein Stoffübergang stattfindet. Beide Phasen sind gesättigt, d. h. das Gas befindet sich am Taupunkt und die Flüssigkeit am Siedepunkt.¹

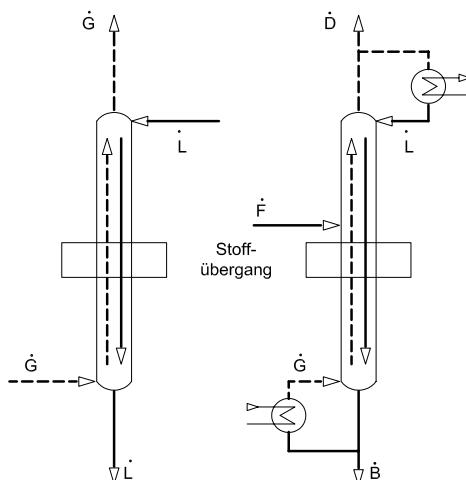


Abb. 4.3-10: Gegenüberstellung von Absorption (links) und Rektifikation (rechts).

Der wesentliche Unterschied zwischen Absorption/Desorption und Rektifikation liegt in den Bedingungen an den Kolonnenenden. Wie in Abb. 4.3-10 gezeigt ist, wird am Kopf einer Absorptionskolonne ein Flüssigkeitsstrom eingeleitet und ein Gasstrom ausgeleitet. Die beiden Stoffströme am Kopf der Absorptionskolonne stehen in keiner Relation zueinander. Bei einer Rektifikationskolonne ist im Gegensatz dazu die am Kopf eingeleitete Flüssigkeit (Rückfluss \dot{L}_R) ein Teil des die Kolonne verlassenden Dampfstromes. Somit sind im Fall der Rektifikation die Gas- und Flüssigkeitsströme am Kolonnenkopf miteinander gekoppelt. Das gleiche

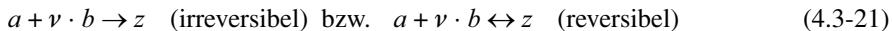
1. Dabei ist zu bedenken, dass bei sehr weitsiedenden Gemischen, wie sie für die Absorption typisch sind, die Begriffe Tau- und Siedepunkt ihre Bedeutung verlieren. So enthält mit Luft gesättigtes Wasser so wenig Luft, dass bei einer Temperaturerhöhung keine Gasblasen gebildet werden können. Es kann somit kein Sieden im eigentlichen Sinne stattfinden. Dennoch befindet sich aus thermodynamischer Sicht das Wasser am Siedepunkt.

gilt für die Stoffströme am Kolonnensumpf. Diese Koppelung ist zweifach, sie besteht sowohl hinsichtlich der Mengen als auch hinsichtlich der Zusammensetzung der beiden Ströme. Diese zweifache Kopplung ist der Grund dafür, dass bei der Rektifikation die Arbeitslinien stets auf der Diagonalen des McCabe-Thiele-Diagrammes enden und dass die Arbeitslinie im Extremfall des totalen Rückflusses identisch mit dieser Diagonalen ist. Bei der Absorption/Desorption gelten diese Einschränkungen für die Lage der Arbeitslinie nicht. Die Absorption (bzw. Desorption) ist somit der allgemeinere Fall einer Gas/flüssig-Gegenstromkolonne.

4.3.3 Chemische Absorption, Chemisorption

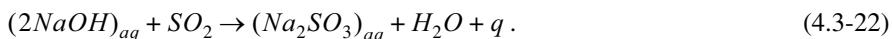
In vielen technischen Anwendungsfällen werden extrem hohe Anforderungen an die Reinheit des Reingases gestellt. Mit physikalischer Absorption würden sich extrem große Kolonnen ergeben, insbesondere dann, wenn die aus dem Gas abzutrennenden Stoffe in der Flüssigkeit nur schlecht löslich sind.

Eine bewährte Methode besteht darin, dem Waschmittel Substanzen beizugeben, die mit den zu absorbierenden Stoffen chemisch reagieren. Dadurch kann die Aufnahmefähigkeit des Waschmittels deutlich gesteigert werden. Zusätzlich verbessert sich die Selektivität der Absorption. Bei dieser sogenannten chemischen Absorption wird das Absorptiv zunächst physikalisch in der Flüssigkeit gelöst. Anschließend reagiert das gelöste Absorptiv a mit der Substanz b , die im Waschmittel vorliegt. Dabei bildet sich das Produkt z .



Der stöchiometrische Koeffizient wird hierbei als ν bezeichnet. Mit der Auswahl einer geeigneten chemischen Reaktion gelingt es oftmals, das Absorptiv sehr selektiv zu absorbieren. Wichtig ist, dass die chemische Reaktion sehr schnell abläuft.

Bei der Absorption und der nachfolgenden Reaktion wird die Reaktionswärme q frei. Die Berechnung der molaren Absorptions- und Reaktionswärme q kann mit Hilfe der „heat of formation“ erfolgen. Diese sind beispielsweise in Perry's Chemical Engineer's Handbook (Perry et al. 1997) tabellarisch aufgeführt. Beispielhaft gilt für die Absorption von SO_2 in wässriger Natronlauge bei 25 °C (irreversible Reaktion):



Mit den Werten der Bildungsenthalpien in Tabelle 4.3-1 ergibt sich:

$$2 \cdot (-112,19) + (-70,94) = (-264,1) + (-68,32) + q . \quad (4.3-23)$$

Tabelle 4.3-1: Bildungswärmen einiger Substanzen (Auswahl aus Perry et al. 1997). Erläuterung: aq, 400 = 1 Molekül gelöst in 400 Wassermoleküle.

Komponente	Zustand	Bildungsenthalpie in kcal/mol	Zustand	Bildungsenthalpie in kcal/mol
CaCO ₃	fest	- 289,5		
Ca(OH) ₂	fest	- 235,58	aq, 800	- 239,2
CaSO ₄	fest	- 338,73		
CO ₂	gasförmig	- 94,052		
HNO ₃	gasförmig	- 31,99	flüssig	- 41,35
H ₂ O	gasförmig	- 57,7979	flüssig	- 68,3174
H ₂ S	gasförmig	- 4,77	aq, 2000	- 9,38
Na ₂ CO ₃	fest	- 269,46	aq, 1100	- 275,13
NaHCO ₃	fest	- 226,0		
NaHSO ₄	fest	- 269		
NaOH	fest	- 101,96	aq, 400	- 112,19
Na ₂ S	fest	- 89,8	aq, 400	- 105,17
Na ₂ SO ₃	fest	- 261,2	aq, 800	- 264,1
Na ₂ SO ₄	fest	- 330,5	aq, 1100	- 330,82
NH ₃	gasförmig	- 10,96	aq, 200	- 19,27
(NH ₄) ₂ CO ₃	aq	- 223,4		
NH ₄ NO ₃	fest	- 87,4	aq, 500	- 80,89
(NH ₄) ₂ SO ₄	fest	- 281,74	aq, 400	- 279,33
O ₂	gasförmig	0,0		
K ₂ CO ₃	fest	- 274,01	aq, 400	- 280,90
KHCO ₃	fest	- 229,8	aq, 2000	- 224,85
KOH	fest	- 102,02	aq, 400	- 114,96
SO ₂	gasförmig	- 70,94		
SO ₃	gasförmig	- 94,39	flüssig	- 103,03

Daraus folgt:

$$q = 37,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 155,34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (4.3-24)$$

Bei dieser stark exothermen Reaktion werden 155,34 kJ je Formelumsatz freigesetzt. Für nichtideale Systeme ist die freiwerdende Wärme von der Konzentration der Lösung abhängig. In der Regel nimmt die freiwerdende Wärme mit der Beladung ab.

Die chemische Reaktion verändert in signifikanter Weise das Phasengleichgewicht. Nur ein kleiner Teil des Absorptivs liegt in der Flüssigkeit frei gelöst (nicht abreaktiert) vor und steht mit dem Partialdruck in der Gasphase im physikalischen Gleichgewicht. Der Rest des Absorptivs ist bereits zum Produkt z umgesetzt.

Die Gesamtkonzentration des Absorptivs a in der Flüssigkeit beträgt folglich:

$$c_{ages} = c_a + c_z \quad \text{bzw.} \quad X_{ages} = X_a + X_z. \quad (4.3-25)$$

Die Gleichgewichtslinie verschiebt sich bei einer irreversiblen Reaktion um die Konzentration des Edukts c_b/ν auf der Abszisse nach rechts und verläuft etwa parallel zur Gleichgewichtslinie der physikalischen Absorption, siehe Abb. 4.3-11. Die Kapazität der Flüssigkeit wird somit stark erhöht.

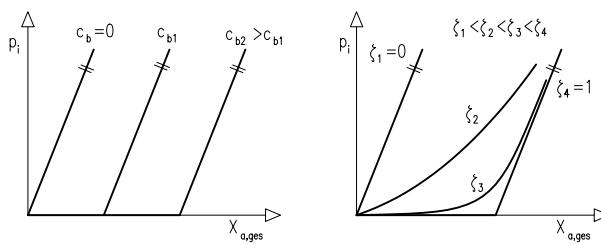


Abb. 4.3-11: Phasengleichgewicht bei der chemischen Absorption bei irreversibler (links) und reversibler (rechts) chemischer Reaktion.

Bei einer reversiblen Reaktion steigt der Partialdruck stetig an. In diesem Fall hat die Lage des Gleichgewichts einen großen Einfluss auf die Form der Gleichgewichtslinie. Die Lage des Gleichgewichts der chemischen Reaktion wird mit der *Reaktionslaufzahl* ζ charakterisiert. Für die oben angegebene reversible Reaktion formuliert man:

$$|dn_a| = \left| \frac{dn_b}{\nu} \right| = |dn_p| = d\xi \quad 0 \leq \xi \leq 1. \quad (4.3-26)$$

Für $\zeta = 0$ findet keine Reaktion statt (physikalische Absorption), d. h. das Gleichgewicht liegt auf der Eduktseite, für $\zeta = 1$ liegt das Gleichgewicht nur auf der Produktseite, d. h. es liegt eine irreversible Reaktion vor.

Bei der Auslegung von chemischen Absorbern ist nicht nur die Lage des Gleichgewichts von entscheidender Bedeutung, sondern auch die Kinetik der chemischen Reaktion.

Eine sehr langsame Reaktion erreicht ihr chemisches Gleichgewicht erst nach Zeiten, die größer sind als die Verweilzeit der Flüssigkeit im Absorber. In diesem Fall

ist die Gleichgewichtslinie der physikalischen Absorption maßgeblich. Bei mittelschnellen und schnellen Reaktionen kann die Gleichgewichtslinie der chemischen Reaktion verwendet werden. Bei noch schnelleren Reaktionen beschleunigt die chemische Reaktion überdies auch den Stoffübergang. In der technischen Praxis werden chemische Absorptionen bevorzugt mit sehr schnellen Reaktionen, wie z. B. Ionenreaktionen, durchgeführt.

Tabelle 4.3-2: Vergleich physikalische und chemische Wäsche.

	physikalische Wäsche	chemische Wäsche
Flüssigkeitsmenge \dot{L}	$\dot{L} \sim \dot{G}_u$ $\dot{L} \sim \frac{1}{p}$ $\dot{L} \neq f(p_i)$	$\dot{L}_{min} = \dot{G}_u \cdot \frac{y_{au}}{x_{au} + x_b/\nu}$ $\dot{L}_{min} > \text{Betriebsgrenze}$
Anwendung	Bei großer Rohgaskonzentration und nicht allzu großer Reinheitsforderung an das Reingas	Bei geringer Rohgaskonzentration und hoher Reinheitsforderung an das Reingas

Minimale Waschmittelmenge bei der chemischen Absorption

Wie zuvor ausgeführt, ist die minimale Waschmittelmenge \dot{L}_{min} bei physikalischen Absorptionen direkt proportional der Rohgasmenge \dot{G}_u und umgekehrt proportional dem Druck p . Bei der chemischen Absorption ist die minimale Waschmittelmenge proportional der Menge an Absorptiv, also $\dot{G}_u \cdot y_u$, und umgekehrt proportional der Gesamtkonzentration des Absorbens. Dabei ergeben sich meist sehr geringe Flüssigkeitsmengen. In der praktischen Anwendung wird die minimale Waschmittelmenge oftmals durch die freiwerdende Reaktionswärme bestimmt.

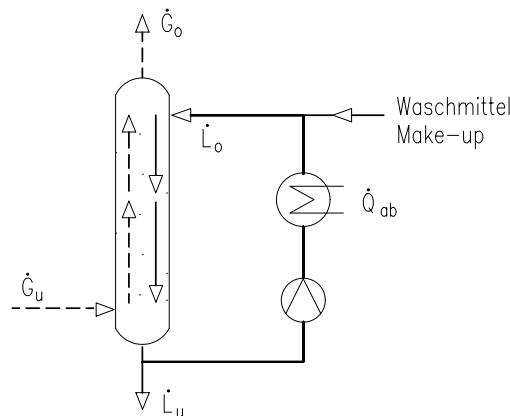


Abb. 4.3-12: Chemische Absorption mit teilweiser Rückführung des Waschmittels.

Tabelle 4.3-3: Wichtige chemische Absorptionsverfahren.

Verfahren	Waschmittel	Absorptiv	T [°C]	chemische Reaktion	Regenereraufwand
Kaltlaugewäsche	8%-ige Natronlauge	CO ₂ , H ₂ S	10-30	2NaOH + CO ₂ → Na ₂ CO ₃ + H ₂ O 2NaOH + H ₂ S → Na ₂ S + 2H ₂ O	60 kg CaO, 300 kg Dampf, 7 m ³ Kühlwasser, 15 kWh/m ³ _{N,Lauge}
Heißlaugewäsche	2-4%-ige Natronlauge	COS	≥ 60	4NaOH + COS → Na ₂ CO ₃ + Na ₂ S + 2H ₂ O	60 kg CaO, 300 kg Dampf, 7 m ³ Kühlwasser, 15 kWh/m ³ _{N,Lauge}
kalte Pottaschen- wäsche	10-12%-ige K ₂ CO ₃ in H ₂ O	CO ₂	≈ 40	K ₂ CO ₃ + CO ₂ + H ₂ O → 2KHCO ₃	6,5 kg Dampf/m ³ _{N,CO₂}
heißer Pottaschen- wäsche	15-30%-ige K ₂ CO ₃ in H ₂ O	CO ₂ , H ₂ S	110-116	K ₂ CO ₃ + CO ₂ + H ₂ O → 2KHCO ₃ K ₂ CO ₃ + H ₂ S → KHCO ₃ + KHS	2,1-4,2 kg Dampf/m ³ _{N,CO₂}
Monoethanolam- min MEA	10-20%-ige MEA in H ₂ O	CO ₂	< 55	2HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ + CO ₂ + H ₂ O → (HOCH ₂ CH ₂ NH ₃) ₂ CO ₃	3,1-6,8 kg Dampf/m ³ _{N,CO₂}
Diethanolamin DEA	10-25%-ige DEA in H ₂ O	H ₂ S	≈ 20	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH + H ₂ S → (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₃ S	≈ 6,0 kg Dampf/m ³ _{N,H₂S}
Ammoniak-Was- ser	5%-iges NH ₃ -Wasser	CO ₂	≈ 20	2NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O → (NH ₄) ₂ CO ₃	6,0 kg Dampf/m ³ _{N,CO₂}
Alkazid-wäsche	Alkazid M	CO ₂ , H ₂ S	≈ 20	-	≈ 7,0 kg Dampf/m ³ _{N,CO₂,H₂S}

In technischen Absorptionsprozessen wird in der Regel eine maximale Temperaturerhöhung der Flüssigkeit von etwa $\Delta T \leq 10^\circ\text{C}$ zugelassen. Diese Bedingung ist maßgeblich für die Waschmittelmenge. Die so bestimmte Waschmittelmenge ist in der Regel größer als die Menge, die zur Abtrennung der Absorptive benötigt wird. Daher wird ein Teil des Waschmittels rezirkuliert, wie es in Abb. 4.3-12 gezeigt ist. Bei reversiblen Absorptionen kann das Absorptionsmittel wiederverwendet werden, so dass analog zur physikalischen Absorption ein Gesamtprozess aus Absorption und Regeneration besteht. Der Regenerieraufwand ist bei der chemischen Absorption in der Regel deutlich größer als bei der physikalischen Absorption.

Die Tabelle 4.3-3 zeigt einige Beispiele industrieller Anwendungen der chemischen Wäsche. Derartige Wäschchen werden vor allem zur Abtrennung saurer Bestandteile aus Abgasen oder Synthesegasen eingesetzt.

4.4 Gestaltung und Dimensionierung von Stoffaustauschkolonnen

Die Anforderungen, die an Stoffaustauschapparate zu stellen sind, lassen sich am besten an der folgenden Grundgleichung für den Stoffübergang verdeutlichen (z. B. Taylor u. Krishna 1993):

$$\dot{N} = k_{OG} \cdot A \cdot (y^* - y). \quad (4.4-1)$$

Der größte Stoffübergangsstrom \dot{N} wird dann erzielt, wenn alle drei Terme in obiger Gleichung möglichst groß sind. Die Triebkraft $(y^* - y)$ ist dann am größten, wenn die beiden Phasen im Gegenstrom zueinander geführt werden. Eine große Austauschfläche A wird durch Einbauten erzielt. Der Stoffdurchgangskoeffizient k_{OG} wird dann groß, wenn die Phasengrenze stetig erneuert wird. Alle diese Bedingungen werden gut durch Bodenkolonnen und durch Packungskolonnen erfüllt (z. B. Kister 1989 u. 1992, Fair 1997).

4.4.1 Bodenkolonnen

Die Abb. 4.4-1 zeigt die perspektivische Darstellung einer Bodenkolonne mit den wichtigsten konstruktiven Details. Das Gas strömt von unten durch Öffnungen in den Bodenplatten nach oben; die Flüssigkeit bewegt sich im Gegenstrom hierzu nach unten. Auf den einzelnen Böden werden die beiden Phasen im Kreuzstrom zueinander geführt. Das Gas dringt aus den Öffnungen der Bodenplatte in die Flüssigkeit ein. Dadurch bildet sich eine Zweiphasenschicht mit großer Phasengrenz-

fläche aus, über die der Stoffübergang erfolgt. Die Phasen entmischen sich anschließend wieder; das Gas strömt zum darüberliegenden Boden, während die Flüssigkeit über das Ablaufwehr in den meist segmentförmig ausgebildeten Ablaufschacht gelangt. Im Ablaufschacht staut sich die Flüssigkeit auf. Dadurch wird der Druckverlust, der durch die Gasströmung an jedem Boden entsteht, kompensiert. Durch einen Schlitz von der Höhe h_{cl} gelangt die Flüssigkeit auf den darunterliegenden Boden.

In der Gestaltung der Dampfdurchtrittsöffnungen in den Bodenplatten lassen sich unterschiedliche Bauformen erkennen. Technische Bedeutung haben vor allem Glockenböden, Siebböden und Ventilböden (z. B. Lockett 1986).

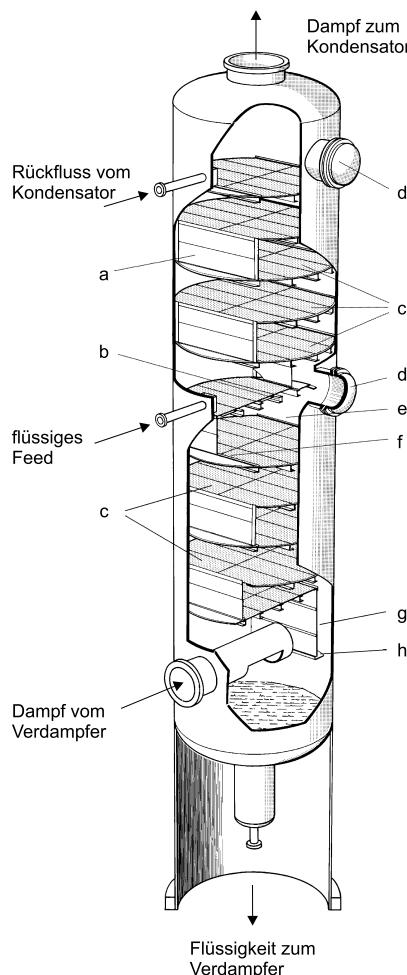


Abb. 4.4-1: Perspektivische Darstellung einer Bodenkolonne.
 a) Ablaufschacht
 b) Bodenauflagekonstruktion
 c) Siebboden
 d) Mannloch
 e) Ablaufwehr
 f) Zulaufwehr
 g) Seitenwand des Ablaufschachtes
 h) hydrostatische Dichtung

Bodenkolonnen werden vor allem bei großen Kolonnendurchmessern eingesetzt, wobei oft auch die Verwendung mehrerer Zu- und Ablaufschächte (mehrflutige Bauweise) erforderlich ist. Die Gasbelastung muss bei Bodenkolonnen in einem relativ engen Bereich gehalten werden; lediglich Böden mit Ventilen zeigen einen etwas größeren Arbeitsbereich. Die Flüssigkeitsbelastung kann hingegen in einem sehr weiten Bereich verändert werden. Bodenkolonnen ermöglichen einen wirksamen Betrieb vor allem auch bei sehr geringen Flüssigkeitsbelastungen, wie sie bei Vakuumbetrieb typisch sind. Nachteilig ist hierbei jedoch der relativ große Druckverlust (ca. 7 mbar je Gleichgewichtsstufe), vor allem dann, wenn die Trennung viele Böden erfordert. Bodenkolonnen sind relativ unempfindlich gegenüber Verschmutzungen in der Flüssigkeit.

4.4.1.1 Arbeitsbereich von Bodenkolonnen

Abb. 4.4-2 zeigt die Darstellung des Arbeitsbereiches einer Bodenkolonne. Hierbei ist der Gasvolumenstrom \dot{V}_G über dem Flüssigkeitsvolumenstrom \dot{V}_L aufgetragen. Die Volumenströme wurden jeweils auf die aktive Bodenfläche A_{ac} bezogen. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, gibt es mehrere unterschiedliche Mechanismen, die eine Begrenzung der Durchsätze bewirken. Wichtig ist, dass die in Abb. 4.4-2 angegebenen Belastungsgrenzen von unterschiedlicher Qualität sind. Alle oberen Belastungsgrenzen für Gas und Flüssigkeit sind Absolutgrenzen, die nicht überschritten werden können. Hingegen können die unteren Belastungsgrenzen strömungstechnisch ohne weiteres unterschritten werden. Dabei kommt es allerdings zu einem mehr oder weniger starken Abfall der Trennwirkung.

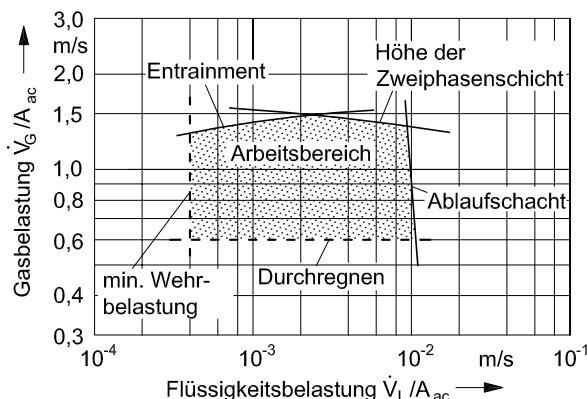


Abb. 4.4-2: Arbeitsbereich einer Bodenkolonne. Die oberen Belastungsgrenzen sind absolute Grenzen, die keinesfalls überschritten werden können.

Maximale Gasbelastung

Die rechnerische Erfassung der maximal möglichen Gasbelastung erfolgt in der Praxis meist durch folgende Beziehung (Sounders u. Brown 1934):

$$w_G \leq C_G \cdot \sqrt{(\rho_L - \rho_G) / \rho_G}. \quad (4.4-2)$$

Verwendet man als Maß für die Gasbelastung den sog. *F*-Faktor, so erhält man aus obiger Gleichung:

$$F \leq C_G \cdot \sqrt{\rho_L - \rho_G} \quad \text{mit} \quad F \equiv w_G \cdot \sqrt{\rho_G}. \quad (4.4-3)$$

Der Gasbelastungsfaktor C_G muss experimentell bestimmt werden. Es sind mehrere Korrelationen in der Literatur bekannt. Die am häufigsten benutzte Korrelation (Fair 1961) ist in Abb. 4.4-3 wiedergegeben.

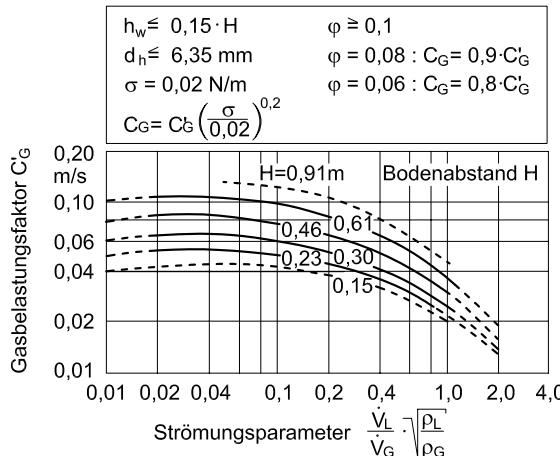


Abb. 4.4-3: Korrelation des Gasbelastungsfaktors nach (Fair 1961), gültig für Siebböden.

Eine theoretisch besser begründete Beziehung wurde in (Stichlmair 1974) abgeleitet. Dabei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass auf dem Boden ein sog. "Tropfenregime" vorliegt, d. h. das Gas bildet die kontinuierliche Phase, während die Flüssigkeit in einzelne Tropfen dispergiert ist. Auf theoretischem Wege folgt:

$$\begin{aligned} F_{max} &= 2,5 \cdot (\varphi^2 \cdot \sigma \cdot (\rho_L - \rho_G) \cdot g)^{1/4} \quad \text{bzw.} \\ C_{Gmax} &= 2,5 \cdot (\varphi^2 \cdot \sigma \cdot g / (\rho_L - \rho_G))^{1/4}. \end{aligned} \quad (4.4-4)$$

Die Gleichungen beschreiben das sog. Leerblasen des Bodens. Sie sind also nur für sehr große Bodenabstände gültig. Bei kleineren Bodenabständen ist nicht das

"Leerblasen" limitierend, sondern vielmehr die Ausbildung der Höhe der Zweiphasenschicht.

Minimale Gasbelastung

Nach (Mersmann 1963) wird ein Siebboden dann gleichmäßig begast, wenn die Weberzahl an den Löchern einen kritischen Wert von etwa 2 überschreitet.

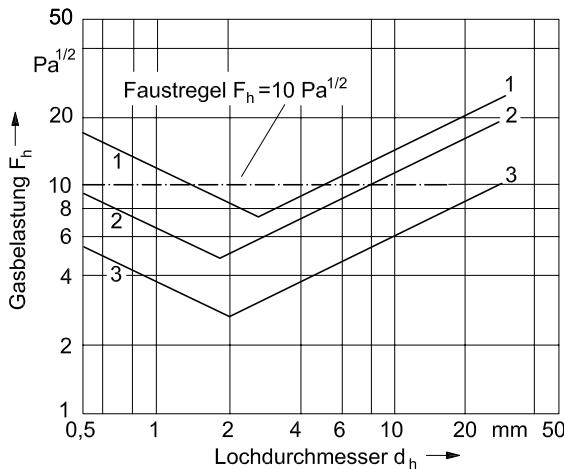


Abb. 4.4-4: Minimale Gasbelastung von Siebböden für drei Stoffsysteme. 1 Luft/Wasser; 2 Benzol/Toluol; 3 i-Butan/n-Butan.

$$F_{h, \min} \geq \sqrt{2 \cdot \sigma / d_h} \quad (4.4-5)$$

Das Durchregnen kann bei einem Siebboden vermieden werden, wenn die Froudezahl einen kritischen Wert überschreitet. Nach (Ruff 1974) gilt die Bedingung:

$$F_{h, \min} \geq \sqrt{0,37 \cdot d_h \cdot g \cdot (\rho_L - \rho_G)^{5/4} / \rho_G^{1/4}}. \quad (4.4-6)$$

Die beiden Beziehungen sind in Abb. 4.4-4 für drei unterschiedliche Stoffsysteme ausgewertet. Bei kleinem Lochdurchmesser ist die Forderung nach gleichmäßiger Begasung die schärfere Bedingung. Hier nimmt die minimal erforderliche Gasbelastung mit zunehmendem Lochdurchmesser ab. Ab einem Lochdurchmesser von etwa 2 bis 3 mm wird die Forderung "kein Durchregnen" limitierend. In diesem Bereich steigt die minimale Gasbelastung mit zunehmendem Lochdurchmesser an.

Maximale Flüssigkeitsbelastung

Die Flüssigkeit strömt auf Grund der Erdbeschleunigung durch die Ablaufschächte nach unten. Da die Triebkraft begrenzt ist, ist auch der Flüssigkeitsdurchsatz

begrenzt. In der Praxis werden für die Ermittlung des maximal möglichen Flüssigkeitsdurchsatzes meist folgende vier empirische Richtwerte verwendet:

- Die Wehrbelastung soll kleiner als $60 \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{h})$ sein.
- Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im Ablaufschacht soll kleiner $0,1 \text{ m/s}$ sein.
- Die Verweilzeit der Flüssigkeit im Schacht soll größer als 5 s sein.
- Die Höhe der klaren Flüssigkeit im Ablaufschacht darf den halben Bodenabstand nicht überschreiten.

Genauere Angaben zur Berechnung des maximalen Flüssigkeitsdurchsatzes finden sich bei (Stichlmair u. Fair 1998).

Minimale Flüssigkeitsbelastung

Grundsätzlich lässt sich ein Kolonnenboden bei fast beliebig kleiner Flüssigkeitsbelastung betreiben, da durch das Ablaufwehr stets eine ausreichende Höhe der Zweiphasenschicht auf dem Boden gewährleistet wird. Bei sehr kleiner Flüssigkeitsbelastung strömt jedoch die Flüssigkeit sehr ungleichmäßig über den Boden, wodurch die Trennleistung verschlechtert wird. Deshalb wird bei der praktischen Dimensionierung meist gefordert, dass die Wehrüberlaufhöhe den Wert von etwa 5 mm nicht unterschreitet. Dies entspricht einer minimalen Wehrbelastung $\dot{V}/l_w \approx 2 \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{h})$. Vor allem bei kleinen Kolonnendurchmessern darf dieser Grenzwert jedoch deutlich unterschritten werden.

4.4.1.2 Zweiphasenströmung auf Kolonnenböden

Von entscheidender Bedeutung für die Wirkungsweise einer Bodenkolonne sind das Verhalten und die Eigenschaften der Zweiphasenschicht auf den Böden. Grundsätzlich lassen sich drei Strukturen der Zweiphasenschicht unterscheiden:

- Blasenregime (Die Flüssigkeit bildet die kontinuierliche Phase, in der das Gas in Form von einzelnen Blasen aufsteigt).
- Tropfenregime (Das Gas bildet die kontinuierliche Phase, in der die Flüssigkeit in einzelne Tropfen dispergiert ist).
- Sprudelregime (Diese Struktur bildet sich beim Übergang vom Blasenregime zum Tropfenregime aus. Die Zweiphasenschicht ist intensiv bewegt, wobei sich keine eindeutig dispergierte Phase angeben lässt).

Bodenkolonnen werden in der Regel im Bereich des Sprudelregimes betrieben. Lediglich bei der Rektifikation im Vakuum erfolgt der Betrieb in der Nähe des Tropfenregimes.

Relativer Flüssigkeitsinhalt

Eine sehr wichtige kennzeichnende Größe der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden ist ihr relativer Flüssigkeitsinhalt ε_L . Es sind eine große Zahl von Untersuchungen hierzu bekannt, die in folgender Beziehung zusammengefasst werden (Stichlmair u. Fair 1998):

$$\varepsilon_L = 1 - (F/F_{max})^{0,28}. \quad (4.4-7)$$

In der Regel ist der relative Flüssigkeitsinhalt ε_L sehr klein, etwa in der Größenordnung von 5 bis 10%. Er nimmt mit steigender Gasbelastung stark ab. Die Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung ist sehr schwach.

Höhe der Zweiphasenschicht

Für die Höhe der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden gilt (Stichlmair 1978):

$$h_f = h_w + \frac{1,45}{g^{1/3}} \cdot \left(\frac{\dot{V}_L/l_w}{\varepsilon_L} \right)^{2/3} + \left(\frac{125}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g} \right) \cdot \left(\frac{F - w_{BL} \cdot \sqrt{\rho_G}}{1 - \varepsilon_L} \right)^2 \text{ mit } w_{BL} \approx 0,2 \frac{m}{s} \quad (4.4-8)$$

Die Wehrhöhe h_w stellt den Minimalwert dar. Der zweite Term dieser Beziehung erfasst im Wesentlichen den Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Höhe der Zweiphasenschicht. Er stellt die Überlaufhöhe des Zweiphasengemisches über das Ablaufwehr dar. Der letzte Term berücksichtigt das Hochschleudern von Flüssigkeit durch das Gas, das vorwiegend im Sprudel- und im Tropfenregime auftritt.

Entrainment

Das Gas reißt beim Durchströmen der Zweiphasenschicht stets etwas Flüssigkeit in Form von kleinen Tröpfchen mit. Dieser Vorgang wird als Entrainment bezeichnet. Das Entrainment ist unerwünscht, weil dadurch der Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit beeinträchtigt wird. Die Abb. 4.4-5 zeigt ein Entrainment-Diagramm, das praktisch alle bisher publizierten Daten zusammenfasst (Stichlmair 1978). Der Parameter kennzeichnet die lichte Höhe zwischen Zweiphasenschicht und darüberliegendem Boden. Dieses Diagramm gilt sowohl für Glockenböden als auch für Sieb- und Ventilböden. Im Kurvenverlauf ist eine plötzliche Änderung bei einer relativen Gasbelastung $F/F_{max} = 0,65$ zu erkennen, die auf den Umschlag vom Sprudelregime zum Tropfenregime zurückzuführen ist.

Vermischung der Flüssigkeit in der Zweiphasenschicht

Vor allem im Sprudel- und Tropfenregime ist die Zweiphasenschicht auf dem Boden intensiv bewegt. Dies bewirkt eine teilweise Vermischung der Flüssigkeit

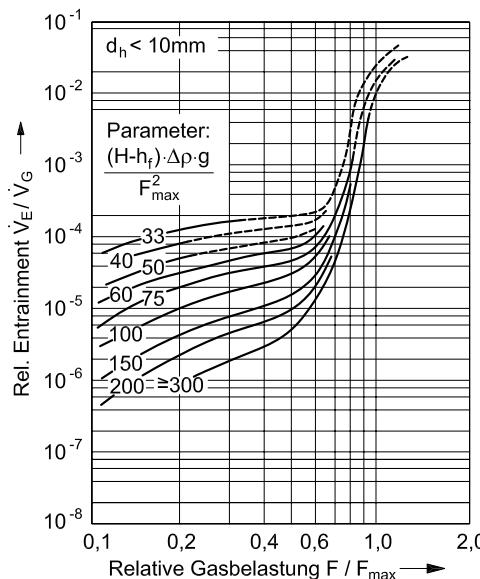


Abb. 4.4-5: Korrelation des Entrainment. Der Parameter berücksichtigt den Bodenabstand.

auf dem Boden, wodurch die Konzentrationsunterschiede vermindert werden. Der Grad der Flüssigkeitsvermischung auf dem Boden wird nach dem Dispersionsmodell mit folgender dimensionsloser Größe erfasst:

$$Pe \equiv \frac{l_L^2}{D_E \cdot \tau_L}. \quad (4.4-9)$$

Hierin ist τ_L die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Zweiphasenschicht auf dem Boden. Der Wert $Pe = 0$ kennzeichnet den Fall der vollständigen Flüssigkeitsvermischung. Der entgegengesetzte Fall, als Kolbenströmung bezeichnet, wird durch $Pe \rightarrow \infty$ charakterisiert.

Die Vorausberechnung des jeweiligen Vermischungszustandes Pe erfordert die Kenntnis des Dispersionskoeffizienten D_E . Hierzu kann folgende Beziehung benutzt werden (Stichlmair u. Fair 1998):

$$D_E = 1,06 \cdot h_f \cdot F \cdot \left(\frac{\varepsilon_L}{\rho_L - \rho_G} \right)^{1/2}. \quad (4.4-10)$$

Maldistribution der Flüssigkeit

Von großer Bedeutung ist die Art der Flüssigkeitsströmung über den Boden. Abb. 4.4-6 zeigt diesbezügliche Messergebnisse an einem Glockenboden von 2,3 m

Durchmesser. Der Boden wurde mit warmem Wasser und Luft betrieben. Aufgrund der guten Stoffaustauschbedingungen in der Zweiphasenschicht sättigt sich die Luft weitgehend mit Wasserdampf, was zu einem Temperaturabfall der Flüssigkeit führt, der leicht gemessen werden kann. In Abb. 4.4-6 ist die Lage der Flüssigkeitsisothermen in der Zweiphasenschicht dargestellt. Diese Flüssigkeitsisothermen lassen sich näherungsweise als Linien konstanter Verweilzeit der Flüssigkeit interpretieren. Bei Vorliegen einer Kolbenströmung müssten diese Flüssigkeitsisothermen zum Zu- und Ablaufwehr parallele Geraden sein. Die in der Abb. 4.4-6 erkennbaren charakteristischen Abweichungen der Isothermen von der Lage einer Geraden sind auf ungleiche Flüssigkeitsströme (Maldistribution) zurückzuführen.

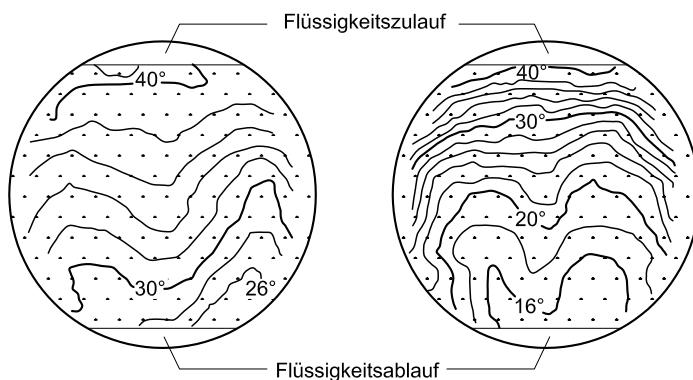


Abb. 4.4-6: Maldistribution der Flüssigkeit auf Kolonnenböden. Die eingeziehenen Isothermen können als Linien gleicher Verweilzeit der Flüssigkeit gedeutet werden. Die Daten wurden an einem Glockenboden mit einem Durchmesser von 2,3 m bei unterschiedlichen Gasbelastungen ermittelt.

Phasengrenzfläche in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden

Eine der wichtigsten Größen ist die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit. Die Abb. 4.4-7 zeigt für drei Stoffsysteme eine rechnerische Abschätzung der volumetrischen Phasengrenzfläche nach (Stichlmair 1978). Diese Abschätzung zeigt, dass die Phasengrenzfläche bei wässrigen Systemen in der Größenordnung von etwa $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ liegt, während sie bei organischen Systemen bis $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und mehr erreichen kann.

Druckverlust des Gases am Boden

Der Druckverlust, den das Gas beim Durchströmen eines Bodens erleidet, ist in signifikanter Weise von der Gas- und Flüssigkeitsbelastung abhängig. Typische Werte sind in Abb. 4.4-8 gezeigt. Der Druckverlust kann durch folgenden additiven Ansatz beschrieben werden:

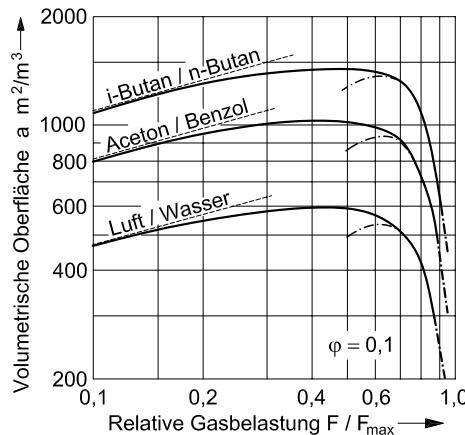


Abb. 4.4-7: Rechnerische Abschätzung der volumenbezogenen Phasengrenzfläche in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden (--- Blasenregime, -·-·- Tropfenregime).

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{\rho_G}{2} \cdot w_{Gh}^2 + h_f \cdot \varepsilon_L \cdot \rho_L \cdot g . \quad (4.4-11)$$

Der erste Term berücksichtigt den Druckverlust, der beim Durchströmen einer "trockenen" Bodenplatte entsteht. Der zweite Term in obiger Gleichung erfasst den Druckverlust, der aus dem Flüssigkeitsstand auf der Bodenplatte resultiert.

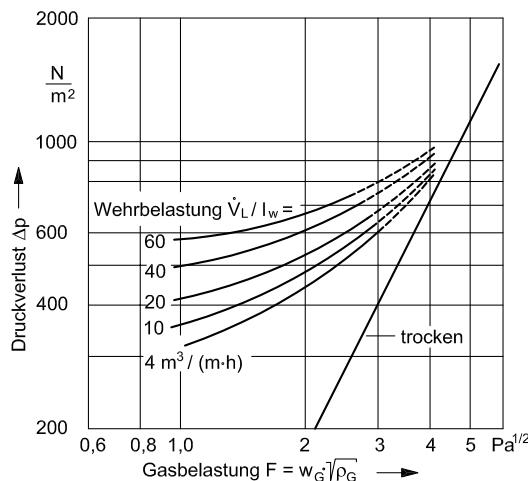


Abb. 4.4-8: Druckverlust des Gases an einem Siebboden. Gültig für Luft/Wasser, Wehrhöhe 5 cm, Lochdurchmesser 5 mm, freier Lochquerschnitt 12,5%.

Trockener Druckverlust von Siebböden

Die Definitionsgleichung zur Berechnung des trockenen Druckverlustes lautet:

$$\Delta p_{tr} = \xi \cdot \frac{\rho_G}{2} \cdot w_{Gh}^2. \quad (4.4-12)$$

Hierbei wird die Geschwindigkeit stets auf den engsten geometrischen Querschnitt A_h bezogen. Ein wesentlicher Parameter bei der Beschreibung des Widerstandsbeiwertes ξ von Lochplatten ist das Verhältnis von Plattendicke s zu Lochdurchmesser d_h .

Für den Sonderfall $s/d_h \rightarrow 0$ (dünne Platte mit großen Löchern) folgt aus dem Energie- und Impulssatz die sog. Blendenformel:

$$\xi = \left(\frac{1}{\alpha} - \varphi \right)^2. \quad (4.4-13)$$

Hierin ist α die sogenannte Kontraktionszahl, die meist einen Wert von $\alpha = 0,61$ hat. Die Größe φ kennzeichnet den relativen freien Querschnitt des Bodens.

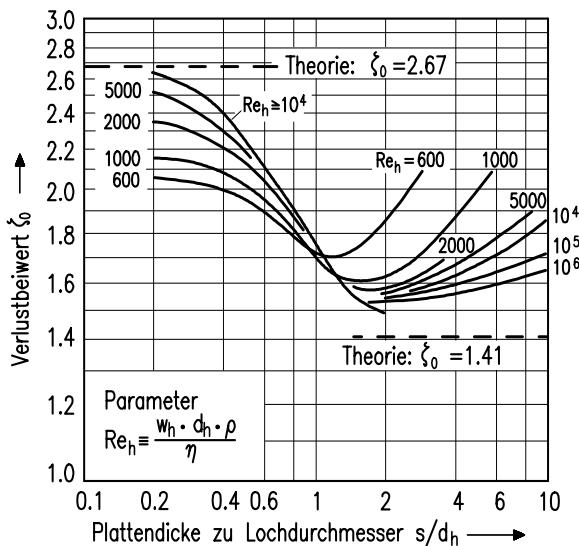


Abb. 4.4-9: Widerstandsbeiwert einer scharfkantigen Lochplatte für $\varphi \rightarrow 0$.

Für den Sonderfall $s/d_h > 0$ (dicke Platte mit kleinen Löchern) folgt in analoger Weise:

$$\xi = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)^2 + (1 - \varphi)^2. \quad (4.4-14)$$

Im Allgemeinen liegt man zwischen den beiden Sonderfällen. Zusätzlich ist die Reibung im Loch zu berücksichtigen, die eine Funktion der Reynoldszahl Re_h ist. Aus Messdaten folgt der in Abb. 4.4-9 dargestellte Zusammenhang für ξ_0 bei $\varphi \rightarrow 0$.

Die Umrechnung von ξ_0 (Einzelbohrung) auf ξ (Lochplatte) ist mit folgenden Gleichungen möglich:

$$\text{Für } s/d_h \rightarrow 0 : \quad \xi = \xi_0 + \varphi^2 - 2 \cdot \varphi \cdot \sqrt{\xi_0} . \quad (4.4-15)$$

$$\text{Für } s/d_h > 0 : \quad \xi = \xi_0 + \varphi^2 - 2 \cdot \varphi . \quad (4.4-16)$$

Die Unterschiede zwischen beiden Gleichungen sind meist sehr gering.

Trockener Druckverlust von Glocken- und Ventilböden

Bei Glocken und Ventilböden ist wegen der komplexen geometrischen Formen eine rigorose Berechnung des Druckverlustes nicht zweckmäßig. Die Abb. 4.4-10 zeigt eine Zusammenstellung der Verlustbeiwerte unterschiedlicher Bodenkonsstruktionen. Die dort angegebenen Symbole kennzeichnen jeweils die dichteste Anordnung der Elemente, wie sie der Hersteller empfiehlt. Aus Abb. 4.4-10 ist zu ersehen, dass Glocken- und Ventilböden stets einen größeren Druckverlust als Siebböden haben. Da jedoch bei diesen Bauformen die relative freie Lochfläche φ wegen der geringeren Gefahr des Durchregens größer gewählt werden kann als bei Siebböden, ergibt sich letztlich nur ein geringer Unterschied zwischen den einzelnen Bodentypen.

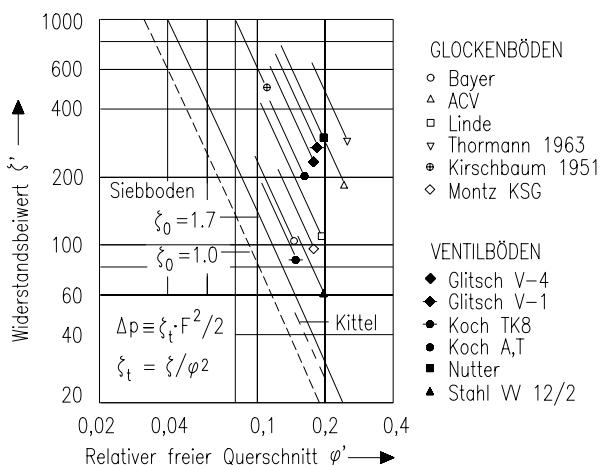


Abb. 4.4-10: Korrelation des Widerstandsbeiwertes von Glocken- und Ventilböden.

4.4.1.3 Stoffübergang in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden

In der Praxis ist es üblich, den Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden durch einen Wirkungsgrad zu erfassen. Dabei ist zwischen dem Punktwirkungsgrad E_{OG} und dem Bodenwirkungsgrad E_{OGM} zu unterscheiden. Beim Punktwirkungsgrad betrachtet man die Konzentrationen an einem Strömungsfaden des Gases durch die Zweiphasenschicht. Die Definitionsgleichung für den Punktwirkungsgrad lautet:

$$E_{OG} \equiv \frac{y - y_{n-1}}{\overset{*}{y}(x) - y_{n-1}}. \quad (4.4-17)$$

Der Index OG soll dabei darauf hinweisen, dass formal der Gesamtwiderstand in die Gasphase gelegt wurde.

In der Praxis benötigt man den Bodenwirkungsgrad E_{OGM} mit der Definition:

$$E_{OGM} \equiv \frac{y_n - y_{n-1}}{\overset{*}{y}(x_n) - y_{n-1}}. \quad (4.4-18)$$

Hierbei wird die gesamte Gasströmung durch den Kolonnenquerschnitt betrachtet. Die tatsächlich erzielte Konzentrationsänderung des gesamten Gases $y_n - y_{n-1}$ wird in Bezug gesetzt zu einer formal maximal möglichen Konzentrationsänderung $\overset{*}{y}(x_n) - y_{n-1}$.

Die in obigen Gleichungen gegebenen Definitionen stellen die gasseitigen Wirkungsgrade dar. Gelegentlich werden auch flüssigkeitsseitige Definitionen verwendet. Da bei der Rektifikation der Hauptwiderstand für den Stoffübergang auf der Gasseite liegt, ist hier die Verwendung der gasseitigen Beziehungen gebräuchlicher.

Zusammenhang zwischen Bodenwirkungsgrad und Punktwirkungsgrad

Für den Fall der unvermischten Flüssigkeitsströmung quer über den Boden (Kolbenströmung) lässt sich der Zusammenhang zwischen Punkt- und Bodenwirkungsgrad einfach formulieren. Nach (Lewis 1936) gilt:

$$\frac{E_{OGM}}{E_{OG}} = \frac{\dot{L}/\dot{G}}{m} \cdot \frac{1}{E_{OG}} \cdot \left[\exp\left(\left(\frac{m}{\dot{L}/\dot{G}} \cdot E_{OG}\right) - 1\right) \right]. \quad (4.4-19)$$

Hierbei ist unterstellt, dass das Gas unter dem jeweiligen Boden vollständig vermischt ist.

In der Regel wird die Flüssigkeit in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden zumindest teilweise vermischt. Bei vollständiger Rückvermischung gilt:

$$E_{OGM} = E_{OG}. \quad (4.4-20)$$

Im Allgemeinen muss der Grad der Flüssigkeitsvermischung, der durch eine Peclet-Zahl Pe erfasst werden kann, bei der Formulierung des Zusammenhangs berücksichtigt werden. Hierfür ist eine rigorose Lösung bekannt, die in Abb. 4.4-11 dargestellt ist.

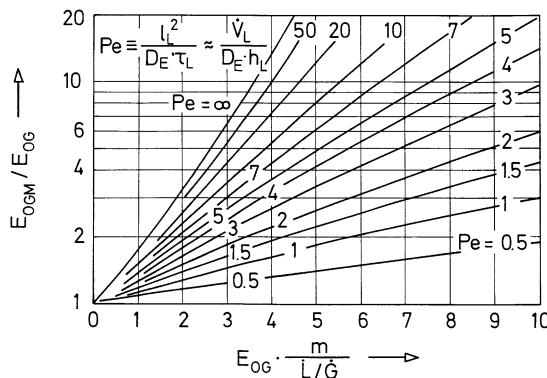


Abb. 4.4-11: Zusammenhang zwischen Bodenverstärkungsverhältnis E_{OGM} und Punktverstärkungsverhältnis E_{OG} unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsvermischung.

Punktwirkungsgrad

Für die theoretische Erfassung des Punktwirkungsgrades E_{OG} muss zunächst der Zusammenhang mit den Gesetzmäßigkeiten des Stoffübergangs formuliert werden. Dies geschieht durch die Verwendung der Übergangseinheiten N_{OG} . Es gilt:

$$E_{OG} = 1 - \exp(-N_{OG}) \quad \text{mit} \quad N_{OG} = \frac{a \cdot \beta_G \cdot h_f \cdot w_G}{1 + m \cdot \beta_G / \beta_L \cdot \tilde{M}_L / \tilde{M}_G \cdot \rho_G / \rho_L}. \quad (4.4-21)$$

Der Zähler stellt den Stoffübergang in der Gasphase dar, während der Nenner den zusätzlichen Stoffübergangswiderstand in der flüssigen Phase berücksichtigt. Obige Gleichung enthält vier apparatespezifische Unbekannte. Es sind dies die Höhe der Zweiphasenschicht h_f , die Stoffübergangskoeffizienten im Gas β_G und in der Flüssigkeit β_L und die volumenspezifische Oberfläche a . Die Bestimmung dieser Größen ist mit großen Unsicherheiten behaftet, so dass man in der Praxis meist mit Erfahrungswerten des Wirkungsgrades arbeitet.

Die Abb. 4.4-12 zeigt eine Zusammenstellung von publizierten Werten des Wirkungsgrades (Schraffur) und eine Zuordnung zu den jeweiligen Werten der Zahl

der gasseitigen und flüssigkeitsseitigen Übergangseinheiten N_G bzw. N_L . Bei der Rektifikation ist der Abszissenwert meist sehr klein, so dass sich Wirkungsgrade von etwa 60 bis 90% ergeben.

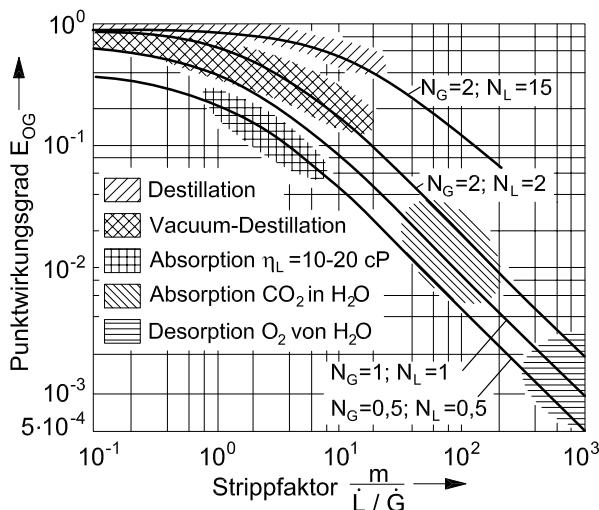


Abb. 4.4-12: Richtwerte für den gasseitigen Punktewirkungsgrad.

4.4.2 Packungskolonnen

Packungskolonnen sind neben Bodenkolonnen die am häufigsten eingesetzten Gas/flüssig-Kontaktapparate (Strigle 1987). Im Gegensatz zu Bodenkolonnen liegt in Packungskolonnen ein reiner Gegenstrom zwischen den Phasen vor, siehe Abb. 4.4-13.

Als Einbauten werden regellose Schüttungen speziell geformter Partikel oder geordnete flächige Strukturen (strukturierte Packungen) verwendet. Die Flüssigkeit soll die Einbauten möglichst vollständig benetzen, damit eine große Phasengrenzfläche für den Stoffübergang zwischen den Phasen gebildet wird. Die Elemente sollen eine möglichst große Oberfläche in Verbindung mit einem geringen Strömungswiderstand haben (was gleichbedeutend mit einem geringen spezifischen Druckverlust und damit geringen Betriebskosten ist).

Die Abb. 4.4-13 zeigt die typischen Bauteile einer Packungskolonne für den Einsatz in der Rektifikation. Besonders wichtig ist eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über den ganzen Strömungsquerschnitt. Trotz guter Anfangsverteilung der Flüssigkeit kommt es in der Regel mit zunehmender Packungshöhe zu einer Verungleichmäßigung der Flüssigkeitsströmung (Maldistribution), die die Trenn-

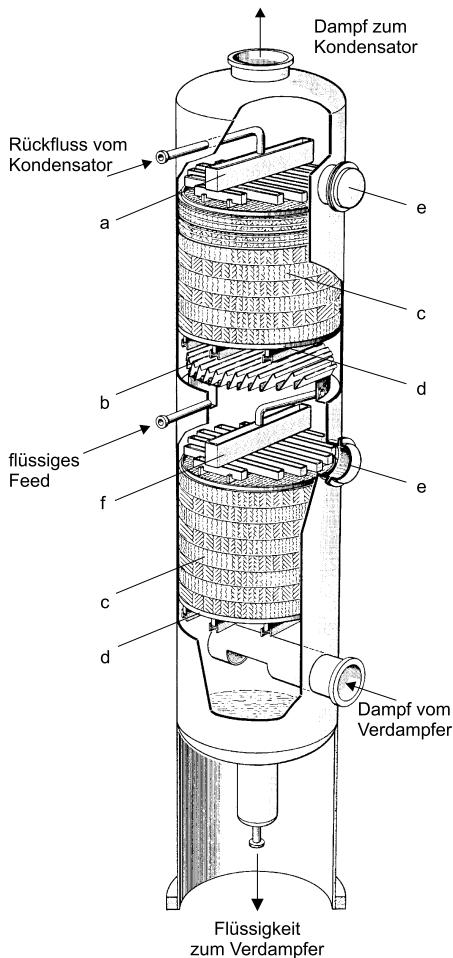


Abb. 4.4-13: Aufbau einer Packungskolonne (Sulzer).
 a) Flüssigkeitsverteiler
 b) Flüssigkeitssammler
 c) geordnete Packung
 d) Auflagerrost
 e) Mannloch
 f) Flüssigkeitswiederverteiler

wirkung des Apparates entscheidend verschlechtern kann. Daher wird die Packung in mehrere Sektionen von je 5 bis 6 m Höhe mit dazwischen liegenden Flüssigkeitsverteilern aufgeteilt.

Für Kolonnen mit kleinen Durchmessern (ca. $D_c \leq 0,7 \text{ m}$) werden fast ausschließlich Packungskolonnen verwendet. Durch die Entwicklung geordneter Packungen ist neuerdings der Einsatz dieser Bauform auch bis zu sehr großen Durchmessern möglich. Packungskolonnen sind sehr flexibel hinsichtlich der Gasbelastung, verlangen jedoch eine Mindestflüssigkeitsbelastung, was ihren Einsatz für Vakuumbetrieb oftmals erschwert. Die neu entwickelten geordneten Packungen haben jedoch auch hier einen wesentlichen Fortschritt gebracht. Ein entscheidender Vorteil der Packungskolonnen ist ihr im Vergleich zu Bodenkolonnen sehr geringer Druckverlust (ca. 0,5 mbar pro Gleichgewichtsstufe). Der Flüssigkeitsinhalt von Packungs-

kolonnen ist sehr klein, so dass die Gefahr der Zersetzung thermisch instabiler Substanzen gering ist. Schlecht geeignet sind Packungskolonnen zur Behandlung von Flüssigkeiten, die mit Schmutzstoffen verunreinigt sind. Sie reagieren jedoch weniger empfindlich auf schäumende Gemische als Bodenkolonnen. Durch Verwendung keramischer Schüttungen können Packungskolonnen relativ einfach korrosionsfest gemacht werden.

Tabelle 4.4-1: Kenndaten von Füllkörpern nach Herstellerangaben.

Füllkörpertyp	Größe [mm]	Keramik		Metall		Kunststoff	
		a [m ² /m ³]	ε [-]	a [m ² /m ³]	ε [-]	a [m ² /m ³]	ε [-]
Kugeln	2	1800	0,4				
	4	900	0,4				
	6	600	0,4				
	8	450	0,4				
	10	360	0,4				
	15	240	0,4				
	20	180	0,4				
	25	144	0,4				
	30	120	0,4				
	35	100	0,4				
Raschig-Ringe	50	72	0,4				
	5	1000	0,56	1000	0,87		
	10	440	0,65	500	0,89		
	15	330	0,70	350	0,92	350	0,86
	20	240	0,72			290	0,87
	25	195	0,73	220	0,92	220	0,87
	35	140	0,76	150	0,93	150	0,90
	50	98	0,77	110	0,95	110	0,91
	80	60	0,77	65	0,96	65	0,91
Pall-Ringe	10			515	0,92		
	15			360	0,93	350	0,88
	25	220	0,73	215	0,94	220	0,91
	35	165	0,76	145	0,94	160	0,93
	50	120	0,77	108	0,95	110	0,93
	80	75	0,77	78	0,96		
Torus-Sattel	15	450	0,71				
	20	355	0,72				
	25	255	0,74				
	35	166	0,76				
	50	120	0,79				
	75	92	0,80				
Hiflowring	20	285	0,76				
	25			185	0,96	218	0,92
	35	140	0,83				
	50	97	0,81	93	0,98	114	0,93
	75	61	0,85				
Cascade Mini-Ring	No. 0			338	0,97	321	0,89
	No. 1			249	0,96	183	0,92
	No. 2	89		114	0,97	141	0,94
	No. 3	66	0,76	105	0,98	75	0,96
	No. 4	49	0,78	75	0,98		
	No. 5			49	0,99		
	No. 7	46	0,78				

Füllkörper

Die Entwicklung von Füllkörpern kann in drei "Generationen" eingeteilt werden, siehe Abb. 4.4-14. Die "erste Generation" der Füllkörper besteht aus zylindrischen Ringen, Kugeln und Sattelkörpern mit geschlossenen Mantelflächen. In der "zweiten Generation" wurden diese Mantelflächen durchbrochen, was eine deutliche Verringerung des Druckverlustes bewirkte. Die konsequente Weiterentwicklung führt zu den Füllkörpern der "dritten Generation". Diese heute häufig eingesetzten Füllkörper besitzen nur noch ein Gittergerüst, haben somit einen sehr großen freien Strömungsquerschnitt und einen entsprechend geringen Druckverlust.

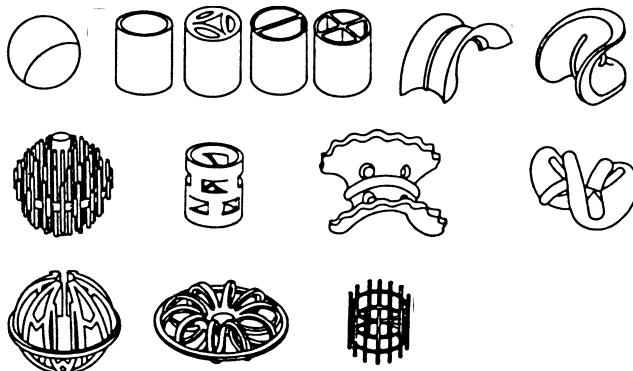


Abb. 4.4-14: Füllkörper der ersten (obere Reihe), der zweiten (mittlere Reihe) und der dritten Generation (untere Reihe).

Die Größe der Füllkörper wird entsprechend dem jeweiligen Kolonnendurchmesser gewählt. Sie sollen je nach Partikelform 1/10 bis 1/30 des Kolonnendurchmessers nicht überschreiten. Die meisten Partikelformen werden sowohl aus keramischen als auch aus metallischen Werkstoffen hergestellt. Zunehmend finden auch Füllkörper aus Kunststoffen Verwendung. Füllkörperschüttungen werden durch die geometrischen Größen der Porosität ε und durch die auf das Gesamtvolume bezogene Oberfläche a charakterisiert. Die Tabelle 4.4-1 zeigt eine Zusammenstellung der Kenngrößen wichtiger handelsüblicher Füllkörper (Geipel u. Ulrich 1991).

Geordnete Packungen

Seit Mitte der sechziger Jahre finden geordnete Packungen zunehmend Verwendung als Kolonneneinbauten, da sich damit die Forderung nach einer homogenen Struktur des Bettes besser erfüllen lässt. Ihr spezifischer Druckverlust liegt deutlich unter dem von regellosen Schüttungen. Besonders bewährt haben sich Packungen aus Metallgeweben, vor allem beim Einsatz in Vakuumkolonnen. Drahtgewebe-

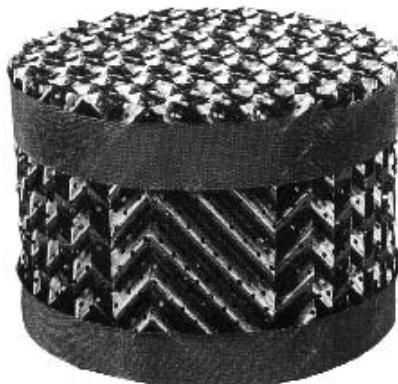


Abb. 4.4-15: Beispiel einer geordneten Packung.

Packungen erreichen infolge ihrer sehr großen geometrischen Oberflächen hohe Trennleistungen. Neuerdings werden verstärkt auch Blechpackungen und Kunststoffpackungen eingesetzt. Die Blechpackungen erreichen etwa 60% der Trennleistung von Drahtgewebe-Packungen. Tabelle 4.4-2 gibt eine Zusammenfassung der Kenndaten einiger geordneter Packungen (Spiegel 1994).

Tabelle 4.4-2: Kenndaten von geordneten Packungen nach Herstellerangaben.

Packung	Typ		a [m^2/m^3]	ε [-]
Sulzer	Drahtgewebe	CX	700	0,85
		BX	500	0,90
		AX	250	0,96
	Mellapak	250 Y	250	0,96
		500 Y	500	
Montz	Blechpackung	B1 300	300	0,97
		B1 200	200	0,98
		B1 100	100	0,99
Gempack	Blechpackung	4A	525	0,91
		3A	394	0,92
		2A	262	0,93
		1A	131	0,96
Flexipac	Blechpackung	1	558	0,91
		2	250	0,93
		3	135	0,96
		4	69	0,98

4.4.2.1 Arbeitsbereich von Packungskolonnen

Die Abb. 4.4-16 zeigt die Darstellung des Arbeitsbereiches von Packungskolonnen. In Packungskolonnen gibt es im wesentlichen zwei Mechanismen, die eine

Begrenzung des Gas- bzw. Flüssigkeitsdurchsatzes bewirken: Fluten und Entnetzen.

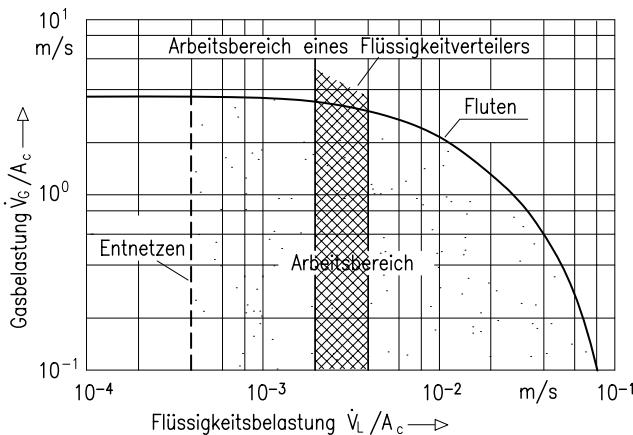


Abb. 4.4-16: Arbeitsbereich von Packungskolonnen.

Die Flutgrenze ist eine Absolutgrenze, die keinesfalls überschritten werden kann, da dort der Gegenstrom zwischen Gas und Flüssigkeit in der Kolonne zusammenbricht. Die Flüssigkeit wird durch das Gas in der Schüttung aufgestaut und nach oben ausgetragen. Am Flutpunkt steigt der Druckverlust des Gases sehr stark an.

Packungskolonnen verlangen - im Gegensatz zu Bodenkolonnen - einen Mindestwert der Flüssigkeitsbelastung, um eine ausreichende Stoffaustauschleistung erbringen zu können. Bei Unterschreitung der Mindestberieselungsdichte wird nur ein sehr geringer Teil der Packung benetzt, so dass ein inniger Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr besteht; die Trennleistung der Kolonne fällt stark ab.

Die Mindestflüssigkeitsbelastung kann nach folgender Beziehung abgeschätzt werden (Schmidt u. Molzahn 1979):

$$w_{L, \min} = 7,7 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot \sigma^3}{\eta_L^4 \cdot g} \right)^{2/9} \cdot \left(\frac{g}{a} \right)^{1/2}. \quad (4.4-22)$$

In der Praxis werden für regellose Schüttungen meist folgende Richtwerte für die minimale Flüssigkeitsbelastung verwendet:

$w_{L, \min} \geq 10 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ für wässrige Stoffsysteme,

$w_{L, \min} \geq 5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ für organische Stoffsysteme.

Geordnete Gewebepackungen können bei organischen Medien mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen bis zu $w_{L,min} \geq 0,2 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ betrieben werden.

Die obere Belastungsgrenze, die sogenannte Flutgrenze, wird durch den Druckverlust bestimmt, der in signifikanter Weise von der Gas- und Flüssigkeitsbelastung abhängt. Die in Abb. 4.4-16 dargestellte Flutgrenze kann mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Gesetzmäßigkeiten für den Druckverlust bestimmt werden.

4.4.2.2 Zweiphasenströmung in Packungskolonnen

Zur rechnerischen Beschreibung der Fluidodynamik in Packungskolonnen werden die unterschiedlichen Packungen durch möglichst einfache geometrische Modellstrukturen ersetzt. Üblich sind Modellstrukturen aus parallelen Rohren (Kanälen) und aus Kugeln. Die Abmessungen der Modellstrukturen werden so gewählt, dass sie die gleiche volumenbezogene Oberfläche a und die gleiche Porosität ε wie die realen Packungen besitzen.

Für das Kanalmodell ergibt sich folgende Beziehung für den gleichwertigen Kanaldurchmesser:

$$d_h = 4 \cdot \varepsilon / a . \quad (4.4-23)$$

Für das Kugel- oder Partikelmodell folgt dagegen:

$$d_p = 6 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{a} . \quad (4.4-24)$$

Zu beachten ist, dass der Durchmesser d_h die Struktur des Gasraumes und der Durchmesser d_p die Struktur des Feststoffes charakterisiert. Die Kugeln der Modellstruktur berühren sich gegenseitig nicht; die Kanäle können sich bei hohen Porositäten gegenseitig durchdringen.

Druckverlust des Gases

Druckverlust der trockenen Packung

Für den trockenen Druckverlust bei der Durchströmung eines Haufwerks gilt (Stichlmair et al. 1989, Stichlmair u. Fair 1998):

$$\frac{\Delta p_{tr}}{H} = \frac{3}{4} \cdot \xi_0 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^{4,65}} \cdot \rho_G \cdot \frac{w_G^2}{d_p} . \quad (4.4-25)$$

Tabelle 4.4-3: Lückengrad, spezifische Oberfläche, spezifische Anzahl und Konstanten zur Berechnung des Strömungswiderstandes für gebräuchliche Füllkörper.

Füllkörpertyp	d_N [mm]	ϵ [-]	a [m^2/m^3]	N [$1/m^3$]	b [-]	c [-]
Hiflow Keramik	35	0,760	128	1,5E+04	6,8775	-0,2460
	50	0,780	102	5,2E+03	1,4918	-0,0320
	75	0,760	70	2,0E+03	4,3310	-0,1200
Hiflow Kunststoff	15	0,910	313	1,7E+05	2,4717	-0,0300
	25	0,920	214	4,5E+04	2,3915	-0,0650
	50	0,940	110	6,7E+03	1,4469	-0,0250
	50	0,940	82	6,1E+03	2,9020	-0,0950
	50	0,940	83	5,4E+03	2,1292	-0,0770
Hiflow Metall	90	0,950	65	1,7E+03	1,1806	0,0120
	25	0,970	185	4,7E+04	4,6053	-0,1120
Pallring Keramik	50	0,980	99	5,1E+03	2,9041	-0,0540
	25	0,730	220	4,6E+04	1,2342	-0,0080
	35	0,760	165	1,9E+04	4,3774	-0,1310
Pallring Kunststoff	50	0,780	120	6,4E+03	15,3840	-0,2850
	25	0,930	163	4,5E+04	7,0321	-0,2090
	25	0,900	220	5,1E+04	10,4306	-0,2200
	35	0,920	160	1,9E+04	18,7298	-0,3140
	38	0,930	144	1,7E+04	2,9459	-0,0350
Pallring Metall	50	0,950	85	6,0E+03	1,8965	0,0180
	50	0,930	110	6,8E+03	8,5568	-0,1550
	15	0,930	360	2,2E+05	2,9782	-0,0450
	25	0,940	215	5,2E+04	2,2557	0,1400
Kugel	38	0,950	145	1,8E+04	1,7326	0,1140
	50	0,950	105	6,3E+03	5,6802	-0,1201
Sattel Keramik	13	0,400	282	5,6E+05	10,6623	-0,8910
	25	0,430	135	6,7E+04	57,4131	-0,8910
Sattel Kunststoff	13	0,730	622		1,0165	0,0770
	19	0,710	450	2,3E+05	2,1739	-0,1555
	25	0,740	225	8,4E+04	4,6338	-0,1014
	38	0,760	166	2,5E+04	2,8360	-0,1139
	50	0,790	120	9,3E+03	4,0662	-0,1612
	75	0,800	92	1,9E+03	1,1302	0,0161
Berl-Sattel Keramik	25	0,890	258	8,4E+04	2,5070	-0,0100
	38	0,910	170	2,6E+04	4,6325	-0,0800
	50	0,920	120	8,5E+03	5,3127	-0,1158
Zylinderring Keramik	10	0,650	660	1,0E+06	1,3627	-0,0412
	19	0,660	430	2,8E+05	1,6598	-0,1049
	25	0,680	260	7,5E+04	1,3576	-0,0305
	38	0,710	178	2,5E+04	1,3307	-0,0358
	50	0,740	120	8,0E+03	4,7972	-0,1991
Zylinderring Kunststoff	25	0,730	195	4,4E+04	2,6278	-0,0084
	35	0,760	140	1,6E+04	2,9378	-0,0428
	50	0,780	98	5,3E+03	4,2926	-0,0839
Zylinderring Metall	50	0,910	110	6,5E+03	5,5308	0,0288
Zylinderring Kunststoff	15	0,920	350	2,3E+05	14,4952	-0,1500
	35	0,940	150	1,9E+04	7,2582	-0,0051
Zylinderring Metall	50	0,950	110	6,5E+03	6,8709	0,0288

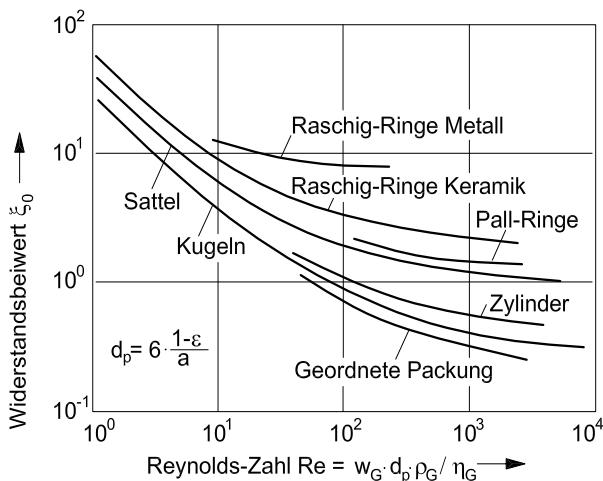


Abb. 4.4-17: Korrelation des Widerstandsbeiwertes nach dem Partikelmodell.

Diese Beziehung unterscheidet sich von der meist verwendeten Gleichung nach (Ergun 1952) durch den Exponenten 4,65 im Porositätsterm. Der verbesserte Porositätsterm ermöglicht die Berechnung des Druckverlustes bei Durchströmung eines Partikelhaufwerkes aus der Kenntnis des Widerstandsbeiwertes ξ_0 eines einzelnen Partikels.

Die Ergun-Gleichung verlangt hingegen die Verwendung eines eigenen Widerstandsbeiwertes ξ_E der Packung, der in keiner Relation zum Widerstandsbeiwert ξ_0 des Einzelpartikels steht.

Die folgende Gleichung gibt den Widerstandsbeiwert ξ_0 in dem mit Versuchen abgedeckten Reynoldszahlbereich zwischen 100 und 2000 gut wieder:

$$\xi_0 = b \cdot Re_0^c. \quad (4.4-26)$$

Die Konstanten b und c können für spezielle Packungen der Tabelle 4.4-3 entnommen werden.

Druckverlust der berieselten Packung

Wie aus Abb. 4.4-18 zu ersehen ist, ist der Druckverlust einer berieselten Packung stets größer als der einer unberieselten. Durch die Berieselung mit Flüssigkeit wird die Struktur des Bettes verändert, da sich im Bett jeweils eine gewisse Flüssigkeitsmenge, die als Hold-up $h_L \equiv V_L/V_{Bett}$ bezeichnet wird, befindet.

Der Hold-up h_L verändert die Schüttung in mehrfacher Weise. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Verringerung der Porosität ε , die Vergrößerung des Par-

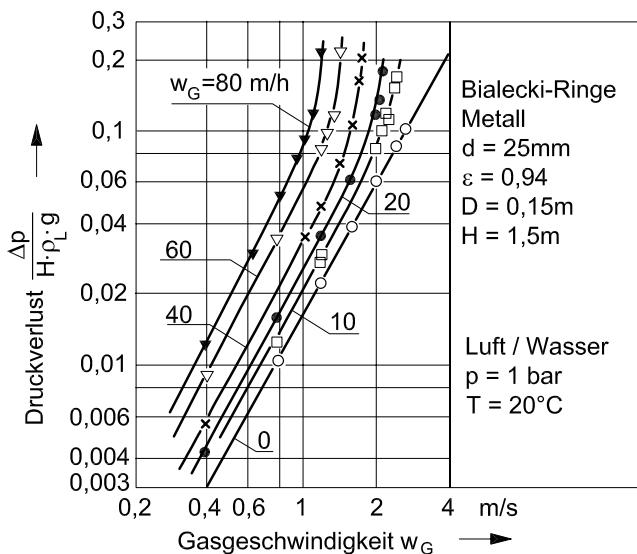


Abb. 4.4-18: Druckverlust einer Packungskolonne.

tikeldurchmessers d_p und die Veränderung des Widerstandsbeiwertes ξ_0 . Die Werte der veränderten Größen lassen sich berechnen und man erhält schließlich folgende Beziehung für die Erhöhung des Druckverlustes einer berieselten Schüttung im Vergleich zu einer trockenen Schüttung (Stichlmair und Fair 1998):

$$\frac{\Delta p_{irr}}{\Delta p_{tr}} = \left[\frac{1 - \varepsilon \cdot (1 - h_L/\varepsilon)}{1 - \varepsilon} \right]^{(2+c)/3} \cdot (1 - h_L/\varepsilon)^{-4,65}. \quad (4.4-27)$$

Die Anwendung obiger Gleichung erfordert die Kenntnis des Flüssigkeitsinhalts h_L .

Flüssigkeitsinhalt berieselter Packungen

Eine entscheidende Größe für die Zweiphasenströmung in Packungskolonnen ist der Flüssigkeitsinhalt h_L (Hold-up) der berieselten Packung. Abb. 4.4-19 zeigt typische Messwerte für den Hold-up in einer Schüttung aus Bialecki-Ringen. In dieser Darstellung lassen sich zwei Bereiche unterscheiden:

- Ein Bereich mit niedriger Gasbelastung, in der der Hold-up h_L allein von der Flüssigkeitsbelastung abhängt.
- Ein Bereich mit hoher Gasbelastung, in der eine zusätzliche Abhängigkeit von der Gasbelastung vorliegt.

Der Übergang zwischen den beiden Bereichen findet bei der sog. Staugrenze statt.

Flüssigkeitsinhalt unterhalb der Staugrenze

Der Hold-up h_{Lo} unterhalb der Staugrenze ist primär eine Funktion der Flüssigkeitsbelastung. Er ist unabhängig von der Gasbelastung. Hierfür hat (Engel 1999) folgende Korrelation angegeben, die auf einer großen Zahl von experimentellen Daten basiert:

$$h_{Lo} = 0,93 \cdot \left(\frac{w_L^2 \cdot a}{g} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\eta_L^2 \cdot a^3}{\rho_L^2 \cdot g} \right)^{1/10} \cdot \left(\frac{\sigma \cdot a^2}{\rho_L \cdot g} \right)^{1/8}. \quad (4.4-28)$$

Flüssigkeitsinhalt oberhalb der Staugrenze

Oberhalb der Staugrenze wird der Flüssigkeitsinhalt h_L zusätzlich durch die Gasbelastung beeinflusst. Die Abb. 4.4-19 lässt erkennen, dass die Beeinflussung mit zunehmendem Absolutwert des Hold-up bei immer kleinerer Gasbelastung erfolgt. Trägt man den Hold-up h_L nicht über der Gasgeschwindigkeit w_G sondern über dem Druckverlust $\Delta p_{irr}/(H \cdot \rho_L \cdot g)$ des Gases auf, so erfolgt der Anstieg jeweils gleichförmig. Aus Abb. 4.4-20 lässt sich folgende Abhängigkeit angeben:

$$h_L = h_{Lo} \cdot \left[1 + 20 \cdot \left(\frac{\Delta p_{irr}}{H \cdot \rho_L \cdot g} \right)^2 \right]. \quad (4.4-29)$$

Hierbei ist h_{Lo} der Hold-up unterhalb der Staugrenze.

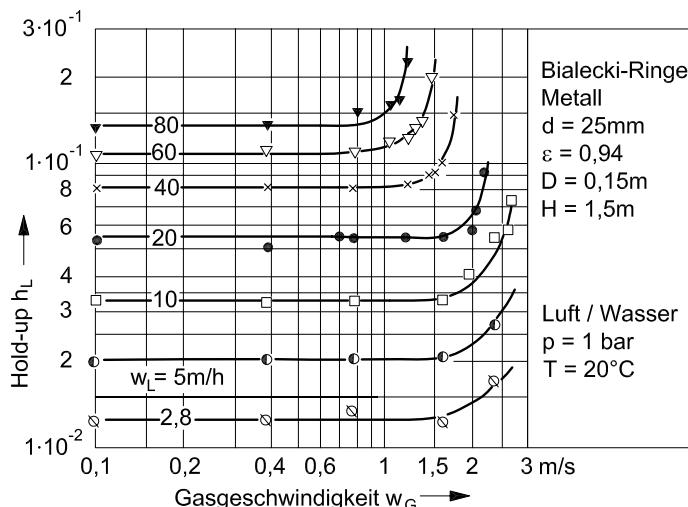


Abb. 4.4-19: Flüssigkeitsinhalt h_L einer ungeordneten Packung aus 25 mm Bialecki-Ringen (Metall) in Abhängigkeit von der Gas- und Flüssigkeitsbelastung.

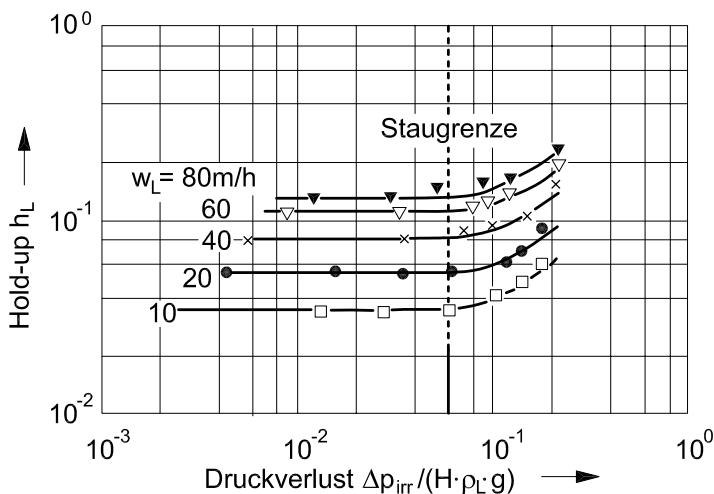


Abb. 4.4-20: Flüssigkeitsinhalt h_L einer ungeordneten Packung aus 25 mm Bialecki-Ringen (Metall) in Abhängigkeit vom Druckverlust der berieselten Packung.

Fluten von Packungskolonnen

Die in den obigen Abschnitten dargestellten Beziehungen zur Berechnung des Druckverlustes einer berieselten Schüttung eröffnen die Möglichkeit der Bestimmung des Flutpunktes. Der Flutpunkt wird dann erreicht, wenn der Druckverlust

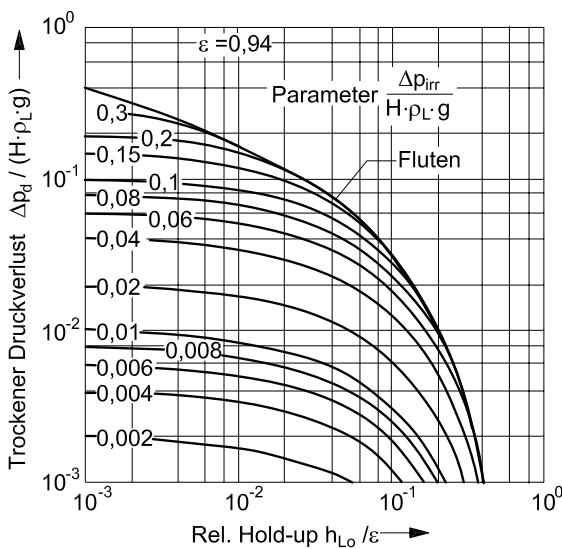


Abb. 4.4-21: Druckverlust und Flutgrenze einer Packungskolonne.

mit steigender Gasbelastung unendlich steil ansteigt. Verwendet man den trockenen Druckverlust als Maß für die Gasbelastung, so lässt sich formulieren:

$$\frac{\partial \Delta p_{irr}}{\partial \Delta p_d} = \infty \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \Delta p_d}{\partial \Delta p_{irr}} = 0. \quad (4.4-30)$$

Im Allgemeinen errechnen sich damit Werte für $\Delta p_{irr}/(H \cdot \rho_L \cdot g)$ von 0,1 bis 0,3, was gut mit der praktischen Erfahrung übereinstimmt.

Die Abb. 4.4-21 zeigt eine graphische Auswertung der dargestellten Beziehungen für den Druckverlust und für die Flutgrenze für eine Packung aus Bialecki-Ringen. Diese Darstellung ist fast identisch mit einer Korrelation von (Mersmann 1965), welche mit dem Modell der Filmströmung aus Messwerten erstellt wurde.

4.4.2.3 Stoffübergang in Packungskolonnen

Die Trennwirkung einer Packung wird durch die Höhe einer Übergangseinheit H_{OG} ausgedrückt. Diese berechnet sich bei Bezug auf die Gasphase zu:

$$H_{OG} = \frac{w_G}{\beta_G \cdot a_{eff}} \cdot \left(1 + m \cdot \frac{\beta_G}{\beta_L} \cdot \frac{\tilde{M}_L}{\tilde{M}_G} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \right). \quad (4.4-31)$$

Bei Bezug auf die flüssige Phase gilt analog:

$$H_{OL} = \frac{w_L}{\beta_L \cdot a_{eff}} \cdot \left(1 + \frac{\beta_L}{m \cdot \beta_G} \cdot \frac{\tilde{M}_G}{\tilde{M}_L} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_G} \right). \quad (4.4-32)$$

Für die erforderliche Höhe H der Packung folgt:

$$H = H_{OG} \cdot N_{OG} \quad \text{oder} \quad H = H_{OL} \cdot N_{OL}. \quad (4.4-33)$$

Hierin sind N_{OG} bzw. N_{OL} die Zahl der gasseitigen bzw. flüssigseitigen Übergangseinheiten, die ein Maß für die Trennschwierigkeit darstellen. Die Werte für H_{OG} bzw. H_{OL} müssen über empirische Ansätze ermittelt werden. Die apparatuspezifischen Unbekannten sind β_G , β_L und a_{eff} für die mehrere empirische Korrelationen in der Literatur vorliegen.

Stoffübertragung nach Onda

Der Modellansatz von (Onda et al. 1968) stellt den klassischen Berechnungsansatz für Füllkörperschüttungen dar. Onda berechnet die für den Stoffaustausch maßgebliche Phasengrenzfläche a_{eff} über die empirische Gleichung:

$$\frac{a_{eff}}{a} = 1 - \exp \left(-1,45 \cdot \left(\frac{\sigma_{krit}}{\sigma} \right)^{0,75} \cdot \left(\frac{w_L \cdot \rho_L}{a \cdot \eta_L} \right)^{0,1} \cdot \left(\frac{w_L^2 \cdot a}{g} \right)^{-0,05} \cdot \left(\frac{w_L^2 \cdot \rho_L}{\sigma \cdot a} \right)^{0,2} \right). \quad (4.4-34)$$

Dabei gibt σ_{krit} die kritische Oberflächenspannung an, bei der ein Flüssigkeitsfilm beim Überströmen des Materials aufreißt (siehe Tabelle 4.4-4).

Tabelle 4.4-4: Werte der kritischen Oberflächenspannung verschiedener Packungsmaterialien nach (Onda et al. 1968).

Material	σ_{krit} [mN/m]
Polyethylen (PE)	33
Polyvinylchlorid (PVC)	40
Keramik	61
Glas	73
Stahl	75

Für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten gibt Onda folgende Beziehung an:

$$\beta_L = 0,0051 \cdot \left(\frac{\rho_L}{g \cdot \eta_L} \right)^{-1/3} \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot w_L}{a_{eff} \cdot \eta_L} \right)^{-2/3} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{-1/2} \cdot (a \cdot d_N)^{1/5}. \quad (4.4-35)$$

Für den gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten gilt:

$$\beta_G = C \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot w_G}{a \cdot \eta_G} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\sigma \cdot D_G} \right)^{1/3} \cdot (a \cdot d_N)^{-2} \cdot (a \cdot D_G). \quad (4.4-36)$$

Die Beziehung für den gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_G enthält eine Konstante C , die vorwiegend von der Größe der Füllkörper abhängt. Ihr Wert beträgt für Füllkörper mit einem Nenndurchmesser kleiner als 15 mm $C = 2,0$, für größere Füllkörper $C = 5,24$.

Stoffübertragung nach Bravo/Fair

Eine Modifikation der beschriebenen Korrelationen zur Berechnung der Stoffübertragung nach Onda wurde von (Bravo u. Fair 1982) publiziert. Die Autoren verwenden die Gleichungen von Onda für die Stoffübergangskoeffizienten β_G und β_L und geben folgende veränderte Gleichung für die Berechnung der effektiven Phasengrenzfläche an:

$$\frac{a_{eff}}{a} = 19,76 \cdot \sigma \cdot H^{-0,4} \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot w_L}{\sigma} \cdot \frac{w_G \cdot \rho_G}{a \cdot \eta_G} \right)^{0,392}. \quad (4.4-37)$$

In dieser Gleichung wird über die Höhe der Schüttung H der Einfluss der Maldistribution erfasst. Die Lösung dieser Gleichung ist deshalb nur iterativ möglich. Die Korrelation ist nicht dimensionsrichtig - sie gilt nur bei Verwendung von SI-Basis-einheiten.

Stoffübertragung nach Billet/Schultes

(Billet u. Schultes 1993) geben in ihrem Modell für die Berechnung der effektiven Phasengrenzfläche unter Verwendung von $d_h = 4 \cdot \varepsilon / a$ folgende Beziehung an:

$$\frac{a_{eff}}{a} = 1,5 \cdot (a \cdot d_h)^{-0,5} \cdot \left(\frac{w_L \cdot d_h \cdot \rho_L}{\eta_L} \right)^{-0,2} \cdot \left(\frac{w_L^2 \cdot \rho_L \cdot d_h}{\sigma} \right)^{0,75} \cdot \left(\frac{w_L^2}{g \cdot d_h} \right)^{-0,45} \quad (4.4-38)$$

Für die Stoffübergangskoeffizienten gelten die Beziehungen:

$$\beta_L = C_L \cdot 12^{1/6} \cdot \left(\frac{w_L \cdot D_L}{h_L \cdot d_h} \right)^{1/2} \text{ und} \quad (4.4-39)$$

$$\beta_G = C_G \cdot (\varepsilon - h_L)^{-1/2} \cdot \left(\frac{a}{d_h} \right)^{1/2} \cdot D_G \cdot \left(\frac{w_G \cdot \rho_G}{a \cdot \eta_G} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G} \right)^{1/3}. \quad (4.4-40)$$

Die Konstanten C_L und C_G sind packungsspezifische Größen, die in Tabelle 4.4-5 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.4-5: Ausgewählte Werte der Faktoren C_L und C_G nach (Billet u. Schultes 1993).

Packung	Material	C_L	C_G
Raschig-Ring	Keramik	1,325	0,298
Pallring	Metall	1,218	0,362
	Kunststoff	1,000	0,398
	Keramik	1,227	0,415
Bialeckiring	Metall	1,531	0,302
Berl Sattel	Keramik	1,410	0,288
Intalox Sattel	Keramik	1,677	0,488
Ralu Pak	Metall	1,334	0,385
Impuls Pak	Metall	0,983	0,270
Montz Pak	Metall	1,068	0,406

Problematik bei der Bestimmung der Stoffaustauschleistung in Packungskolonnen

Bis heute sind die Ansätze zur Berechnung der Stoffaustauschleistung von Packungskolonnen nicht voll befriedigend. Einer der Gründe dürfte in der Schwierigkeit der Bestimmung der Phasengrenzfläche a_{eff} liegen. Die große Zahl der hier-

für entwickelten Beziehungen lässt bisher kaum eine einheitliche Tendenz erkennen, und zwar weder hinsichtlich der Größenordnung der effektiven Austauschfläche noch hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von konstruktiven, betrieblichen und stofflichen Parametern. Auch die Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten, insbesondere des flüssigkeitseitigen, ist noch mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet.

Der Hauptgrund für die immer noch unzureichende Genauigkeit der Vorausberechnung der Stoffaustauschleistung von Packungskolonnen dürfte jedoch die Ausbildung großräumiger Ungleichmäßigkeiten der Gas- und Flüssigkeitsströmung innerhalb der Packung sein, die als Maldistribution bezeichnet werden (z. B. Hoek et al. 1986). Diese Abweichungen von der Kolbenströmung werden bei der Modellierung des Stoffübergangs bisher nicht berücksichtigt, da sowohl ihr Ausmaß als auch ihre Wirkungen auf den Stoffübergang unbekannt sind.

Die Abb. 4.4-22 zeigt Ergebnisse entsprechender Untersuchungen an einer halbtechnischen Versuchsanlage (0,63 m Durchmesser, 6,8 m Packungshöhe). Die Kolonne wurde mit warmen Wasser und Luft betrieben (Kühliturm). Der Stoffübergang des Wassers in die Gasphase bewirkt eine signifikante Temperaturänderung der Flüssigkeit, die relativ einfach gemessen werden kann. Die in den Längsschnitten der Abb. 4.4-22 angegebenen Flüssigkeitsisothermen können in erster Näherung als Linien konstanter Verweilzeit der Flüssigkeit interpretiert werden. Bei Vorliegen einer Kolbenströmung müssten diese Isothermen horizontale Geraden sein. Die Messergebnisse lassen erkennen, dass es auch bei sehr guter Anfangsverteilung (linkes Bild) mit zunehmender Flüssigkeitsweglänge zu nennenswerten Abweichungen von der Kolbenströmung kommt. Dabei ist nicht nur eine Randängigkeit der Flüssigkeit zu beobachten, sondern auch eine signifikante Ungleichverteilung innerhalb des Kolonnenquerschnitts. Besonders augenfällig sind die Abweichungen von der Kolbenströmung bei punktförmiger Flüssigkeitsaufgabe (rechtes Bild). Eine schlechte Anfangsverteilung der Flüssigkeit verbessert sich über die Packungshöhe nur geringfügig.

Über den Kolonnenquerschnitt treten somit sehr ungleiche Gas- und Flüssigkeitsmengen miteinander in Kontakt. In Bereichen mit kleiner Flüssigkeitsbelastung kann das Phasengleichgewicht relativ schnell erreicht werden, so dass diese Zonen nichts mehr zur Trennleistung der Kolonne beitragen. Detaillierte theoretische Untersuchungen (Kutzer 2004) zeigen, dass auch bei guter Anfangsverteilung der Flüssigkeit nennenswerte Anteile (bis 50%) der möglichen Trennwirkung durch Maldistribution verloren gehen.

Die Maldistribution ist bei reinen Gegenstromkolonnen, wie sie Packungskolonnen darstellen, besonders nachteilig, da sich die Auswirkungen der Maldistribution

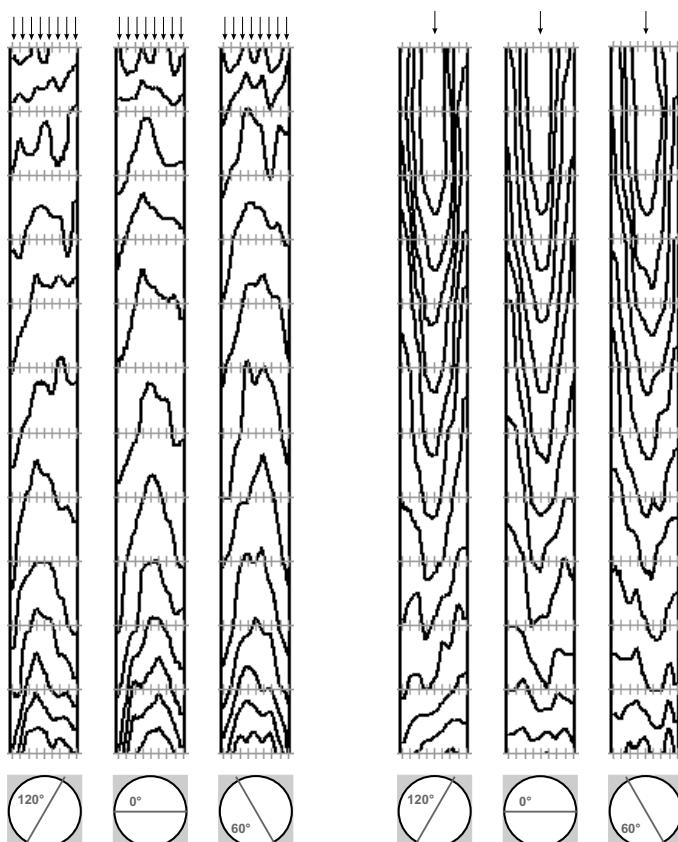


Abb. 4.4-22: Maldistribution der Flüssigkeit in Packungskolonnen (Pall-Ring 35 mm, Edelstahl; Gasbelastung $F = 1,1 \text{ Pa}^{1/2}$, Flüssigkeitsbelastung $B = 5,2 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$). Links: Tüllenverteiler mit 67 Tropfstellen/ m^2 , rechts: Punktförmige Flüssigkeitsaufgabe. Bei gleichmäßigem Flüssigkeitsdrucksatz über den Kolonnenquerschnitt müssten die eingezeichneten Flüssigkeitsisothermen horizontale Geraden sein.

über die Packungshöhe immer mehr aufsummieren. Besonders stark verschlechtert wird die Trennwirkung einer Kolonne bei annähernd paralleler Lage von Arbeits- und Gleichgewichtslinie und bei hoher Trennstufenzahl (Kutzer 2004). Packungskolonnen können somit bei großen Apparatedurchmessern nur eingesetzt werden, wenn besondere Maßnahmen für eine gute Flüssigkeitsverteilung über den Strömungsquerschnitt ergriffen werden. Dazu zählen eine gute Anfangsverteilung der Flüssigkeit und des Gases. Nach einer Höhe, die etwa 15 Gleichgewichtsstufen entspricht, soll die Packung unterbrochen und insbesondere die Flüssigkeit neu verteilt werden. Dies erfordert einen Flüssigkeitssammler und einen Flüssigkeitsverteiler. Wichtig ist auch eine möglichst gute Vermischung der Flüssigkeit vor oder im Verteiler.

Formelzeichen

A	m^2	Fläche
A_c	m^2	Kolonnenquerschnitt
a	$1/m$	volumetrische Phasengrenzfläche
a		Substanz (Leichtsieder)
B	$kmol$	Sumpfprodukt
\dot{B}	$kmol/s$	Sumpfproduktstrom
b		Substanz (Mittelsieder)
$C - 1$		Kolonne 1
C_G	m/s	Gasbelastungsfaktor
c		Substanz (Schwersieder)
c	$kJ/(kmol \cdot K)$	Wärmekapazität
c	$kmol/m^3$	Konzentration
D	$kmol$	Destillat
\dot{D}	$kmol/s$	Destillatstrom
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_c	m	Kolonnendurchmesser
D_E	m^2/s	Dispersionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d_N	m	Normdurchmesser von Füllkörpern
E_{OG}		Gasseitiger Punktwirkungsgrad
E_{OGM}		Gasseitiger Bodenwirkungsgrad
F		Gasbelastungsfaktor $F \equiv w_G \cdot \sqrt{\rho_G}$
F	$kmol$	Feed
\dot{F}	$kmol/s$	Feedstrom
G	$kmol$	Gas
\dot{G}	$kmol/s$	Gasstrom, Dampfstrom
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H	m	Höhe, Packungshöhe
He_{ij}	bar	Henrykoeffizient
H_{OG}	m	Höhe einer Übergangseinheit
h_L		Hold-up in Packungskolonnen
h	$kJ/kmol$	spezifische Enthalpie
h_f	m	Höhe der Zweiphasenschicht
h_w	m	Wehrhöhe
J		Strippingfaktor
K		Gleichgewichtskonstante $K \equiv (y/x)^*$
K_R		Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion
k_{OG}	$kmol/s$	Gasseitiger Stoffdurchgangskoeffizient
L	$kmol$	Flüssigkeit
\dot{L}	$kmol/s$	Flüssigkeitsstrom
l_w	m	Wehrlänge
l	m	Strecke

\tilde{M}	$kg/kmol$	Molmasse
m		Steigung der Gleichgewichtskurve
N_2, N_3		Nenner in der Gleichgewichtsbeziehung
\dot{N}	$kmol/s$	Molenstrom
N_{OG}		Zahl der gasseitigen Übergangseinheiten
n		Zahl der Gleichgewichtsstufen
n_i	$kmol$	Zahl der Mole der Substanz i
Pe		Pecletzahl $Pe \equiv l^2/(D \cdot \tau)$
p_0	bar	Druck, Partialdruck
p	bar	Dampfdruck
Q		Konzentrationsterm
\dot{Q}	kJ	Wärmemenge
\dot{Q}	kJ/s	Wärmestrom
q	kJ/mol	Absorptionswärme
q_F		kalorischer Faktor des Feeds
R_L		Rückflussverhältnis
R_G		Aufdampfverhältnis
r	$kJ/kmol$	Verdampfungsenthalpie
T	$^{\circ}C, K$	Temperatur
t	s	Zeit
t	$^{\circ}C, K$	Temperatur
V	m^3	Volumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
w	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
w_{Bl}	m/s	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit
X		Molbeladung in der Flüssigkeit
x		Molanteil in der Flüssigkeit
Y		Molbeladung im Gas
y		Molanteil im Gas
z		Molanteil (allgemein)

Griechische Symbole

α		relative Flüchtigkeit
α		Kontraktionszahl $\alpha = 0,61$
α_i	m_{Ni}^3/m^3	Bunsenscher Absorptionskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
γ		Aktivitätskoeffizient
Δp	N/m^2	Druckverlust
ε_L		Volumetrischer Flüssigkeitsanteil
ξ		Reaktionslaufzahl
η	$kg/(m/s)$	Viskosität
ϑ	$^{\circ}C$	Celsiustemperatur
ν		stöchiometrischer Faktor einer chemischen Reaktion

ξ		Verlustbeiwert
π		Pol
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	kg/s^2	Grenzflächenspannung
φ		relative freie Lochfläche eines Bodens
τ	s	Verweilzeit

5 Extraktion

Unter Extraktion versteht man die Abtrennung von Inhaltsstoffen aus Flüssigkeits- bzw. aus Feststoffgemischen mit Hilfe eines flüssigen Lösungsmittels. Ersteres wird auch als Flüssig/flüssig-Extraktion oder Solvenextraktion bezeichnet, letzteres als Fest/flüssig-Extraktion oder Leaching. Die Extraktion setzt stets voraus, dass das flüssige Lösungsmittel (Extraktionsmittel) nicht oder nur teilweise mit dem Trägerstoff mischbar ist. Es muss somit eine ausgeprägte Mischungslücke vorliegen, damit sich zwei Phasen bilden, zwischen denen der Stoffübergang stattfinden kann. Die Trägerstoffphase wird als Raffinatphase und die Lösungsmittelphase als Extraktphase bezeichnet.

Die Abb. 5.0-1 zeigt das Prinzipschema eines Extraktionsprozesses. Das Ausgangsgemisch wird im Extrator in möglichst innigen Kontakt mit dem Lösungsmittel gebracht, damit ein guter Stoffübergang zwischen den beiden Phasen stattfinden kann. Anschließend werden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Raffinatphase ist nun weitgehend frei von den Inhaltsstoffen, die Wertstoffe oder Schadstoffe sein können. Die Extraktphase wird nachfolgend einem Regenerator zugeführt, in dem die aufgenommenen Inhaltsstoffe aus dem Lösungsmittel abgetrennt werden. Das so gereinigte Lösungsmittel wird anschließend wieder dem Extrator zugeführt.

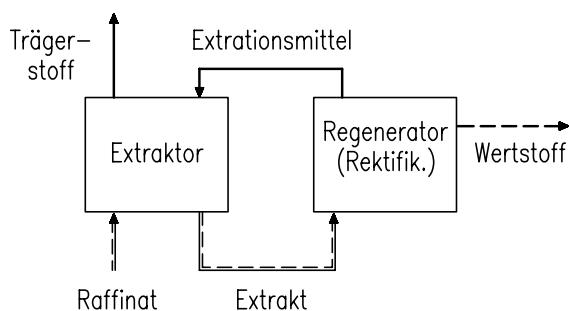


Abb. 5.0-1: Prinzipschema eines Extraktionsprozesses.

Bei der Extraktion wird der Trägerstoff in der Regel mit Lösungsmittel verunreinigt, da fast immer eine, wenn auch nur geringe, gegenseitige Löslichkeit der bei-

den Phasen besteht. Daher muss meist ein weiterer Trennschritt nachgeschaltet werden, in dem die Raffinatphase vom Lösungsmittel befreit und das Lösungsmittel zurückgewonnen wird. Die Extraktion führt somit fast immer zu einem relativ komplizierten Prozess, der mehrere Trennschritte beinhaltet. Sehr häufig werden diese nachfolgenden Trennschritte durch Rektifikation durchgeführt.

Die Solventextraktion wird in der Regel kontinuierlich durchgeführt, da die beiden flüssigen Phasen sehr einfach durch die Apparate gefördert werden können. Die Fest/flüssig-Extraktion hingegen muss meist absatzweise durchgeführt werden, da die feste Raffinatphase nur sehr schwer bewegt werden kann. Überdies erfordert die Fest/flüssig-Extraktion sehr hohe Verweilzeiten im Extraktor, die sich im kontinuierlichen Betrieb kaum realisieren lassen.

5.1 Phasengleichgewicht

Die grundlegende Voraussetzung für beide Arten der Extraktion ist, dass das Extraktionsmittel eine möglichst große Mischungslücke mit der Raffinatphase (Trägerstoff und Inhaltsstoffe) bildet. Die theoretischen Grundlagen des Phasengleichgewichts werden in Abschnitt 1.2 behandelt. Eine umfangreiche Sammlung von Daten zur Mischungslücke und zum Phasengleichgewicht von Extraktionssystemen enthält die Dechema Daten Bank (Sorensen u. Arlt 1980ff). Der Band 1 enthält Daten zur Mischungslücke in binären Gemischen. In den Bänden 2 bis 4 befinden sich Daten zum Phasengleichgewicht ternärer und einiger quaternärer Gemische.

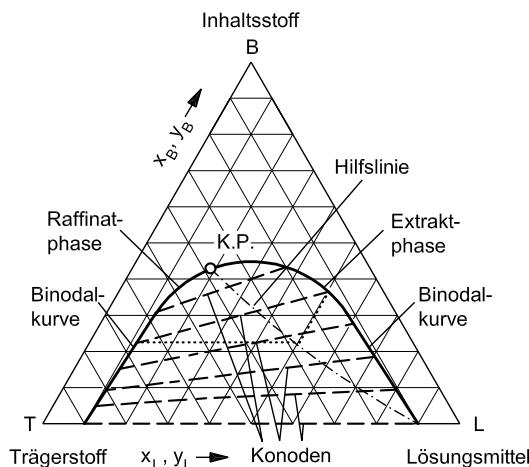


Abb. 5.1-1: Typisches System für eine Solventextraktion.

Die Abb. 5.1-1 zeigt eine Darstellung des Phasengleichgewichts eines Systems, das für die Solventextraktion geeignet ist. Trägerstoff und Lösungsmittel bilden eine sehr breite Mischungslücke, die jedoch typischerweise mit steigenden Gehalten an Inhaltsstoff *B* immer kleiner wird und schließlich verschwindet. Die Mischungslücke wird durch die Binodalkurve begrenzt. Die gestrichelt gezeichneten Konoden innerhalb der Mischungslücke verbinden die Gleichgewichtszustände zwischen Raffinatphase (links vom kritischen Punkt) und Extraktphase (rechts vom kritischen Punkt). Die strichpunktierter eingezeichnete Hilfslinie dient der Interpolation zwischen den Konoden.

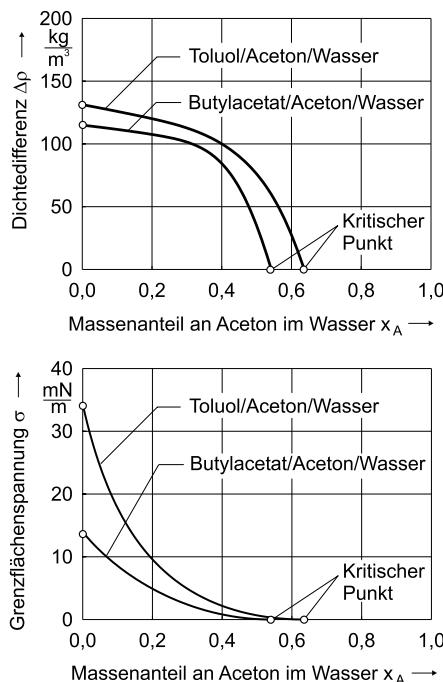


Abb. 5.1-2: Verlauf der Dichtedifferenz und der Grenzflächenspannung bei Annäherung an den Kritischen Punkt (K.P.) bei einer Temperatur von 20 °C.

Mit zunehmenden Gehalten an Inhaltsstoff *B* nähern sich die Gleichgewichtszustände der beiden Phasen einander immer mehr an, bis sie schließlich im kritischen Punkt (K.P.) zusammenfallen. Dementsprechend nehmen die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen und die Grenzflächenspannung stetig ab und werden am kritischen Punkt zu Null. Der Bereich in der Nähe des kritischen Punktes kann für die Extraktion nicht genutzt werden, da sich insbesondere die Grenzflächenspannung asymptotisch dem Wert Null nähert, siehe Abb. 5.1-2. Dadurch werden in diesem Bereich die Tropfen sehr klein mit der Folge, dass sich die beiden Phasen nicht mehr separieren lassen.

Die Abb. 5.1-3 zeigt ein typisches System für die Fest/flüssig-Extraktion. Die Eigenschaften derartiger Systeme lassen sich anhand folgender Modellvorstellung verständlich machen. Die poröse Feststoffmatrix setzt sich aus Grobporen (z. B. Hohlräume zwischen körnigen Partikeln) und Feinporen (Hohlräume in den Partikeln) zusammen. Die Inhaltsstoffe befinden sich vorwiegend in den Feinporen. Beim Extraktionsvorgang dringt das Extraktionsmittel in die Poren ein und vermischt sich mit den Inhaltsstoffen in den Feinporen. Im Gleichgewichtsfall erreicht die Flüssigkeit in den Feinporen und in den Grobporen die gleiche Zusammensetzung. Dies bedeutet, dass das Verhältnis B/L im Raffinat und im Extrakt den gleichen Wert hat. In diesem Fall entspringen alle Konoden, die das Gleichgewicht zwischen Raffinat- und Extraktphase angeben, der linken unteren Ecke des Dreieckdiagramms.

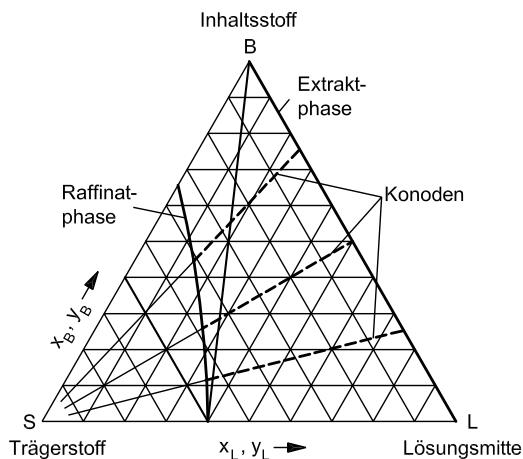


Abb. 5.1-3: Typisches System für eine Fest/flüssig-Extraktion.

Unterstellt man, dass die Flüssigkeit nur aus den Grobporen der Feststoffmatrix abgetrennt werden kann und somit nach Trennung der Phasen eine konstante Menge an Restflüssigkeit in den Feinporen verbleibt, dann bildet die Rückhaltelinie (Raffinatkurve) eine Gerade, die parallel zur rechten Dreieckseite in Abb. 5.1-3 verläuft. Dies bedeutet, dass die Menge der Flüssigkeit (Lösungsmittel L und Inhaltsstoffe B) in den Feinporen unabhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit ist. Das andere Extremum wäre, dass die Menge des in den Feinporen zurückgehaltenen Lösungsmittels L konstant ist, beispielsweise weil die Inhaltsstoffe direkt in die Feststoffmatrix eingelagert sind. In diesem Fall ist das Verhältnis L/S konstant und die Raffinatkurve ist eine Gerade, die durch die Spitze des Konzentrationsdreiecks verläuft. Im realen Fall liegt die Raffinatkurve meist zwischen diesen beiden Sonderfällen, wie in Abb. 5.1-3 gezeigt ist. Die Menge der in

den Feinporen zurückgehaltenen Lösung ist somit in realen Systemen meist konzentrationsabhängig.

Diese Modellvorstellung ist eine sehr weitgehende Vereinfachung der realen Verhältnisse. Oftmals sind die Inhaltsstoffe in fester Form in der Feststoffmatrix (beispielsweise in den Zellen von Pflanzen) enthalten, so dass sie zuerst im Extraktionsmittel aufgelöst und durch die Feststoffmatrix (z. B. Zellwände) transportiert werden müssen.

5.1.1 Wahl des Extraktionsmittels

Die Wahl eines geeigneten Extraktionsmittels (Lösungsmittel) ist von ausschlaggebender Bedeutung für jeden Extraktionsprozess. Das Extraktionsmittel soll mit der Raffinatphase eine möglichst große Mischungslücke bilden und den zu gewinnenden Inhaltsstoff möglichst gut und selektiv aufnehmen.

Das Lösungsvermögen eines Extraktionsmittels lässt sich mit dem Löslichkeitsparameter beschreiben, welcher die auf das Molvolumen bezogene gesamte Kohäsionsenergie δ^2 darstellt. Diese Energie δ^2 setzt sich aus dem Anteil δ_d^2 für die Dispersionswechselwirkungen, dem Anteil δ_p^2 der Dipol/Dipol-Wechselwirkung und dem Anteil δ_h^2 der Wasserstoffbrückenbildung zusammen. Während der Anteil δ_d^2 für viele Stoffe etwa gleich groß ist, treten bei den Anteilen für die Dipol/Dipol-Wechselwirkung und die Wasserstoffbrückenbildung große Unterschiede auf. Der letzte Anteil ist vor allem bei Wasser, Alkoholen und Aminen besonders groß. Wenn ein zu extrahierender Stoff gut gelöst werden soll, ist ein Lösungsmittel geeignet, welches möglichst den gleichen Wert des Löslichkeitsparameters besitzt. Angaben zum Löslichkeitsparameter finden sich in (Hildebrand und Scott 1962, Hansen 1969, Hampe 1978).

Zur mechanischen Trennung einer Flüssig/flüssig-Dispersion ist die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ der beiden Phasen von entscheidender Bedeutung, und zwar unabhängig davon, ob die Trennung im Erdschwerefeld oder Zentrifugalfeld durchgeführt wird. Da die Dichte der Raffinatphase vorgegeben ist, kommt der Dichte des Extraktionsmittels eine große Bedeutung zu. Mit Rücksicht auf die oft schwierigen Trennvorgänge soll der Dichteunterschied zwischen der Raffinat- und der Extraktionsphase nicht zu klein sein, auch wenn die Dispergierungsvorgänge dadurch etwas erschwert werden.

In der Praxis wird die Regeneration des Lösungsmittels, also die Abtrennung des Inhaltsstoffes B aus dem Extrakt, sehr häufig durch Rektifikation bewerkstelligt. In diesem Fall muss das Lösungsmittel L so gewählt werden, dass die rektifikative Abtrennung des Inhaltsstoffes möglichst einfach ist. Dies bedeutet, dass im ternären

Tabelle 5.1-1: Industriell eingesetzte Extraktionsmittel zur Abtrennung diverser Inhaltsstoffe aus Wasser (Stichlmair u. Steude 1990).

Wasserinhaltsstoffe	Extraktionsmittel
Organische aliphatische Säuren	Methylisobutylketon (MIBK) Ethylacetat/Cyclohexan Butylacetat Diisopropylether 2-Ethylhexanol
Sulfonsäuren	n-Butanol Butanol/Butylacetat Komplexbildner in Dodekan
Phenole	MIBK Ether Triamylmethylether (TAME) Butylacetat Toluol, Xylool
Amine	Toluol, Xylool Cumol
Alipatische Amine	Ionenaustrauscher in Dodekan
Metallsalze Anorganische Säuren	Chelatbildner Ionenaustrauscher in Dodekan
Wirkstoffe (von Pflanzenschutzmitteln)	Oktanol 2-Ethylhexanol MIBK/Butylacetat

ren Gemisch der Inhaltsstoff entweder Anfangspunkt oder Endpunkt von Destillationslinien sein soll (siehe Abschnitt 4.2.2.2). Ist beispielsweise der Inhaltsstoff *B* die leichtsiedende Komponente im Feed, so muss das Lösungsmittel (und auch das eventuell gebildete Heteroazeotrop) höher sieden als der Inhaltsstoff. Ist jedoch der Inhaltsstoff der Schwersieder im Feed, so muss das Lösungsmittel niedriger sieden als der Inhaltsstoff. Ferner ist zu beachten, dass das Lösungsmittel mit dem Inhaltsstoff kein Azeotrop bilden darf. Schließlich soll das Extraktionsmittel in großen Mengen verfügbar, chemisch stabil, ungiftig sowie niedrig im Preis sein (z. B. Blaß et al. 1994).

Für den industriell wichtigen Fall, dass aus Wasser diverse Inhaltsstoffe abgetrennt werden sollen, sind in Tabelle 5.1-1 einige technisch bewährte Extraktionsmittel zusammengestellt. Dabei ergeben sich je nach der Art der abzutrennenden Stoffe signifikante Unterschiede in der Eignung der Lösungsmittel.

5.2 Thermodynamische Berechnung der Extraktion

Die thermodynamische Berechnung der Extraktion wird in vorteilhafter Weise mit Hilfe von Dreieckdiagrammen durchgeführt, da in der Regel sowohl die Extraktphase *E* als auch die Raffinatphase *R* ternäre Gemische darstellen. Dabei ist die Verwendung von Massenanteilen oder von Molanteilen üblich. Die Konzentration-

nen werden in der Raffinatphase mit x und in der Extraktphase mit y bezeichnet. Der Buchstabe z kennzeichnet die Zusammensetzung eines zweiphasigen Gemisches.

5.2.1 Einstufige Extraktion

Die Abb. 5.2-1 zeigt das Schema eines einstufigen Prozesses der Solventextraktion. Das Ausgangsgemisch $\dot{F} = \dot{R}_0$ und das Extraktionsmittel \dot{E}_0 werden in der Trennstufe zusammengeführt und intensiv vermischt, mit dem Ziel, eine möglichst große Phasengrenzfläche zu erzeugen. Da der Mischungspunkt \dot{M}_1 im Zweiphasengebiet liegt, zerfällt er in die zwei flüssigen Phasen \dot{R}_1 und \dot{E}_1 , die bei hinreichend langer Verweilzeit im stofflichen Gleichgewicht zueinander stehen. Das heißt, die Raffinatphase \dot{R}_1 und die Extraktphase \dot{E}_1 liegen auf einer Konode durch den Mischungspunkt \dot{M}_1 . Nach der Trennung der beiden Phasen voneinander verlassen die Raffinat- und die Extraktphase den Extraktor. Eine Massenbilanz liefert:

$$\dot{F} + \dot{E}_0 = \dot{M}_1 = \dot{R}_1 + \dot{E}_1. \quad (5.2-1)$$

Die Lage des Mischungspunktes \dot{M}_1 lässt sich mit einer Stoffbilanz des zu extrahierenden Stoffes finden:

$$\dot{F} \cdot x_F + \dot{E}_0 \cdot y_0 = \dot{M}_1 \cdot z_1 = \dot{R}_1 \cdot x_1 + \dot{E}_1 \cdot y_1. \quad (5.2-2)$$

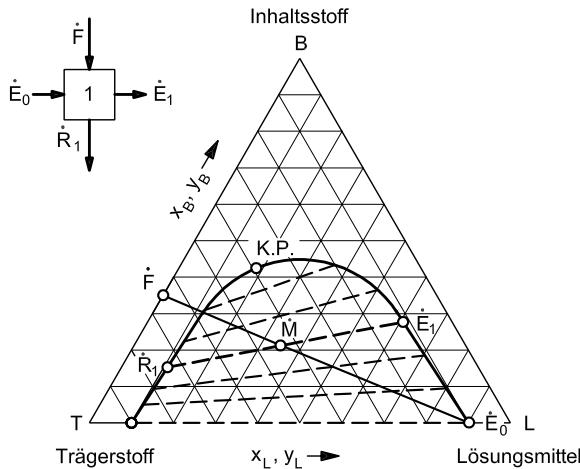


Abb. 5.2-1: Darstellung des einstufigen Prozesses der Solventextraktion.

Oder:

$$z_1 = \frac{\dot{F} \cdot x_F + \dot{E}_0 \cdot y_0}{\dot{F} + \dot{E}_0}. \quad (5.2-3)$$

Es muss so viel Extraktionsmittel dem Ausgangsraffinat zugemischt werden, dass der Mischungspunkt im Zweiphasengebiet innerhalb der Binodalkurve liegt. Der Mischungspunkt \dot{M}_1 repräsentiert die Gesamtzusammensetzung der beiden Phasen. \dot{R}_1 gibt die Menge und Zusammensetzung der Raffinat- und \dot{E}_1 diejenige der Extraktphase an. Die Mengen an Raffinat und Extrakt können alternativ auch mit dem Hebelgesetz bestimmt werden.

Die Lage des Gleichgewichtes und das Mengenverhältnis \dot{F}/\dot{E}_0 bestimmen die Zusammensetzung von Extrakt und Raffinat. Gibt man zu einer bestimmten Raffinatmenge eine sehr große Menge an Lösungsmittel, ist zwar das Raffinat stärker an zu gewinnendem Stoff B abgereichert, andererseits der Extrakt aber auch niedriger konzentriert. In der Praxis lassen sich in einer einstufigen Apparatur meist nur geringe Trenneffekte erzielen.

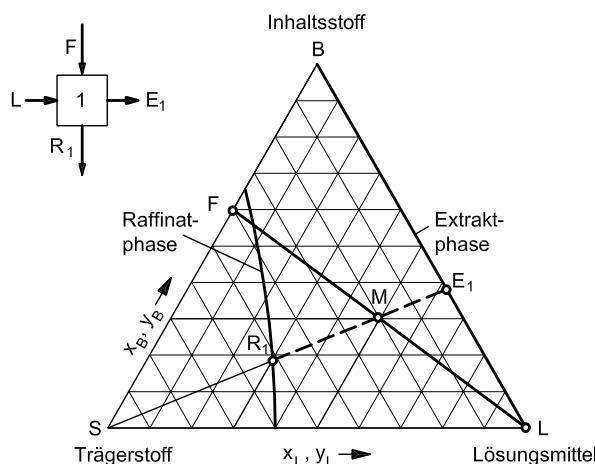


Abb. 5.2-2: Darstellung des einstufigen Prozesses der Fest/flüssig-Extraktion.

Die thermodynamische Berechnung der Fest/flüssig-Extraktion, deren Schema in Abb. 5.2-2 gezeigt ist, erfolgt in vollkommen analoger Weise. Das Dreieckdiagramm enthält eine Rückhaltekurve, auf welcher sich die Raffinatkonzentrationen ablesen lassen. Die rechte Seitenlinie des Konzentrationsdreiecks gibt die Zusammensetzungen der Extraktphase an. Der Mischungspunkt zerfällt entlang einer Konode in die Raffinatphase \dot{R}_1 und die Extraktphase \dot{E}_1 .

5.2.2 Vielstufige Kreuzstrom-Extraktion

Die Abb. 5.2-3 zeigt das Schema eines vierstufigen Kreuzstrom-Prozesses der Solventextraktion. Das Ausgangsraffinat \dot{F} wird durch vier Gleichgewichtsstufen geleitet und in jeder Stufe mit frischem Extraktionsmittel \dot{E}_0 behandelt. Das Extraktionsmittel kann noch eine gewisse Menge an Trägerstoff T und zu gewinnendem Stoff B besitzen. Durch Zusammenmischen des Ausgangsraffinats \dot{F} und des Extraktionsmittels \dot{E}_{01} erhält man den Mischungspunkt \dot{M}_1 , welcher entlang der durch \dot{M}_1 gehenden Konode in die Raffinatphase \dot{R}_1 und die Extraktphase \dot{E}_1 zerlegt wird. Die Lage von \dot{M}_1 hängt, wie vorher ausgeführt, vom Mischungsverhältnis \dot{F}/\dot{E}_{01} ab.

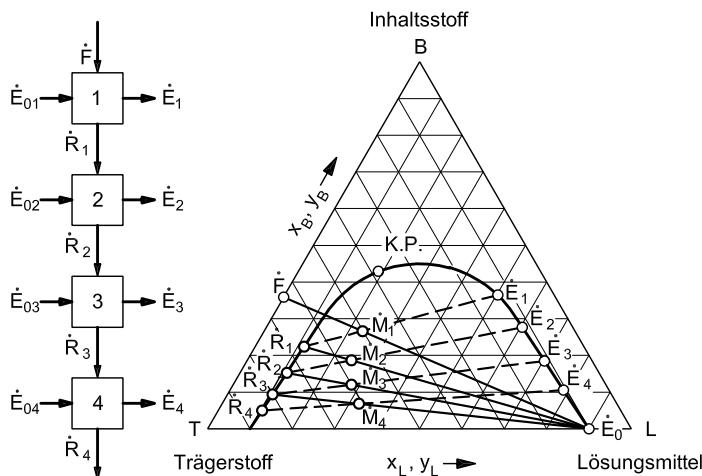


Abb. 5.2-3: Schema eines vierstufigen Prozesses der Solventextraktion in Kreuzstromschaltung und Darstellung im Dreieckkoordinatennetz.

Das Zusammenmischen von \dot{R}_1 und \dot{E}_{02} in der zweiten Stufe liefert den Mischungspunkt \dot{M}_2 , der wiederum in die Punkte \dot{R}_2 und \dot{E}_2 der Raffinat- bzw. Extraktphase zerlegt wird. Analog geht man bei der dritten und vierten Stufe vor. Verwendet man eine große Zahl von Stufen, kann der zu gewinnende Stoff im Raffinat weitgehend abgereichert werden. Allerdings ist der Extrakt mit zunehmender Stufenzahl immer weniger konzentriert.

Diese Aussagen sind auch für die Fest/flüssig-Extraktion gültig. Die Abb. 5.2-4 zeigt das entsprechende Schema. Die Konzentrationen sind wiederum im Dreieckskoordinatennetz dargestellt.

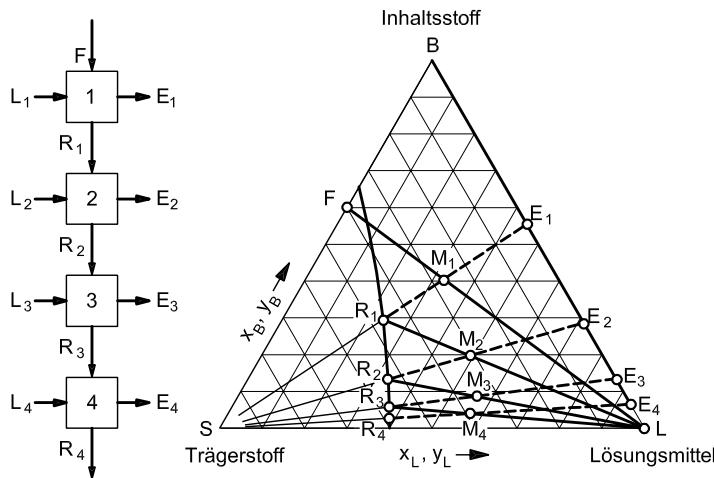


Abb. 5.2-4: Vierstufige Fest/flüssig-Extraktionsapparatur nach der Kreuzstromschaltung und Darstellung des Vorganges im Dreieckkoordinatennetz.

5.2.3 Vielstufige Gegenstrom-Extraktion

In Abb. 5.2-5 ist das Schema einer vierstufigen Gegenstrom-Solventextraktion dargestellt. Hierbei wird das Ausgangsgemischs \dot{F} mit der Konzentration x_F auf die Endkonzentration x_n (hier x_4) abgereichert. Die Zusammensetzung des eintretenden Extraktionsmittels \dot{E}_0 nimmt vom Wert y_0 auf den Wert y_1 zu. Auch hier wird davon ausgegangen, dass sich in jeder Stufe das Gleichgewicht einstellt. Aufgrund einer Massenbilanz lässt sich wiederum ein fiktiver Mischungspunkt für die ganze Kolonne angeben. Mit $n = 4$ gilt:

$$\dot{F} + \dot{E}_0 = \dot{R}_4 + \dot{E}_1 = \dot{M}. \quad (5.2-4)$$

Die Lage des Mischungspunktes \dot{M} ergibt sich aus einer Stoffbilanz:

$$\dot{F} \cdot x_F + \dot{E}_0 \cdot y_0 = \dot{R}_4 \cdot x_4 + \dot{E}_1 \cdot y_1 = \dot{M} \cdot z. \quad (5.2-5)$$

Eine Massenbilanz um das untere Ende der Trennkaskade und zwischen zwei beliebigen Trennstufen führt zu dem Ergebnis, dass die Differenz der Massenströme zwischen zwei Stufen stets den gleichen Wert hat, also z. B.:

$$\dot{R}_3 - \dot{E}_4 = \dot{R}_2 - \dot{E}_3 = \dot{R}_1 - \dot{E}_2 = \dots = \text{const.} \quad (5.2-6)$$

Diese konstante Differenz wird mit π bezeichnet. Mit $\dot{F} = \dot{R}_0$ gilt somit:

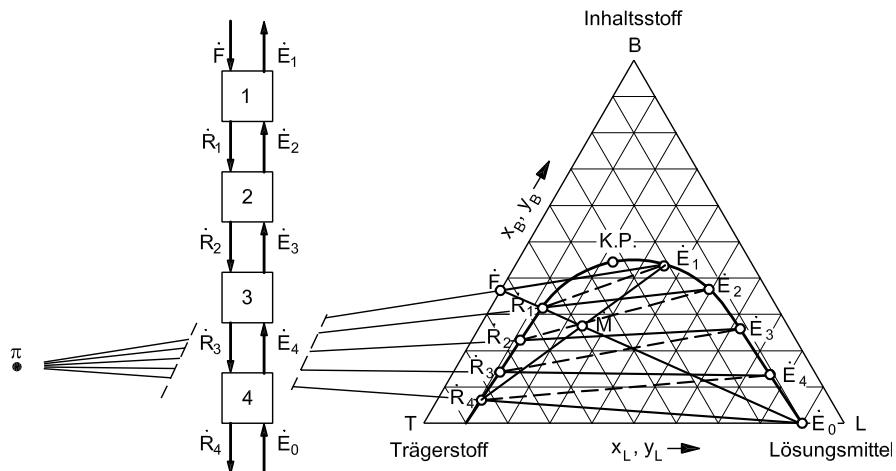


Abb. 5.2-5: Vierstufige Gegenstrom-Extraktion und Darstellung des Vorganges im Dreieckkoordinatennetz für die Flüssig/flüssig-Extraktion.

$$\pi = (\dot{R}_0 - \dot{E}_1) = (\dot{R}_1 - \dot{E}_2) = (\dot{R}_2 - \dot{E}_3) = (\dot{R}_3 - \dot{E}_4) = (\dot{R}_4 - \dot{E}_0). \quad (5.2-7)$$

Oder auch:

$$\pi + \dot{E}_1 = \dot{F}; \quad \pi + \dot{E}_2 = \dot{R}_1; \quad \pi + \dot{E}_3 = \dot{R}_2; \quad \pi + \dot{E}_4 = \dot{R}_3. \quad (5.2-8)$$

Der Pol π muss demnach auf der Verlängerung sämtlicher sogenannter Querschnittsgeraden liegen, also von Geraden durch die Punkte der Extrakt- und Raffinatphase zwischen zwei Stufen, d. h. \dot{R}_n und \dot{E}_{n+1} . Mit Rücksicht auf die Massenbilanz $\dot{R}_4 + \dot{E}_1 = \dot{M}$ liegt der Mischungspunkt M auch auf der Verbindungsgeraden zwischen dem austretenden Raffinat und dem austretenden Extrakt. Die graphische Konstruktion, die von Stufe zu Stufe durchgeführt wird, läuft wie folgt ab:

- Berechnen und Eintragen der im Allgemeinen vorgegebenen Punkte \dot{F} , \dot{R}_n und \dot{E}_0 . Damit sind auch die Punkte \dot{E}_n und M zu ermitteln.
- Die Verlängerungen der Geraden $\overline{FE_1}$ und $\overline{R_n E_0}$ schneiden sich im Pol π .
- Vom Punkt \dot{R}_n lässt sich die Konode ziehen, und man erhält den Punkt \dot{E}_n .
- Die Querschnittsgerade durch \dot{E}_n und π liefert den Zustandspunkt \dot{R}_{n-1} usw.

Mit zunehmender Extraktmenge \dot{E}_0 , bezogen auf die Raffinatmenge $\dot{R}_0 = \dot{F}$, verschiebt sich der Zustandspunkt M in Richtung des Extraktionspunktes \dot{E}_1 , so dass sich der Punkt π von Punkt \dot{F} entfernt. Sind die Geraden $\overline{\pi E_0}$ und $\overline{\pi E_n}$ parallel,

so liegt der Pol im Unendlichen. Bei einer weiteren Erhöhung der Extraktionsmittelmenge wandert der Pol π von der linken auf die rechte Seite des Konzentrationsdreiecks. Fallen eine Querschnittsgerade und eine Konode zusammen, so ist dies gleichbedeutend mit einem Schnittpunkt der Arbeitslinie und der Gleichgewichtskurve in einem y/x -Diagramm, der zu einer unendlich großen Zahl an Trennstufen führt. Diese Bedingung erlaubt die Bestimmung der minimalen Extraktionsmittelmenge für eine gewünschte Trennung.

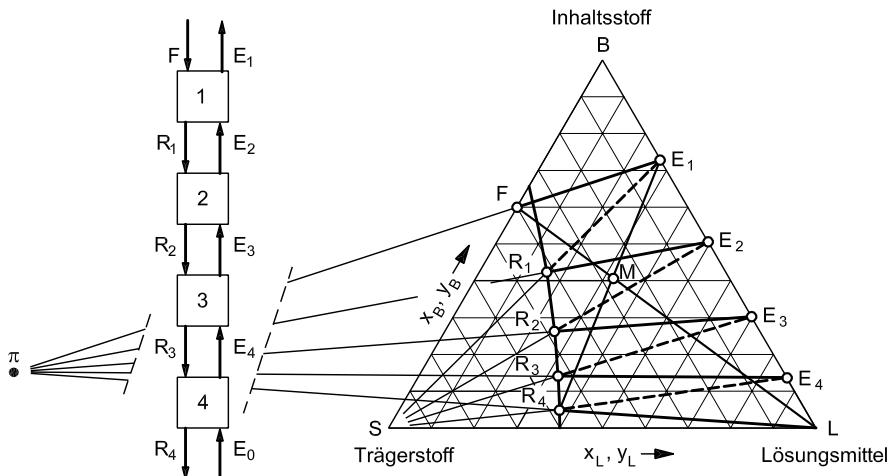


Abb. 5.2-6: Vierstufige Gegenstrom-Extraktion und Darstellung des Vorganges im Dreieckkoordinatennetz für die Fest/flüssig-Extraktion.

Diese Aussagen sind auch für die Fest/flüssig-Extraktion gültig. Die Abb. 5.2-6 zeigt das entsprechende Diagramm zur Berechnung der Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen für eine gewünschte Trennung.

Die in Abb. 5.2-5 und Abb. 5.2-6 gezeigte Stufenkonstruktion für die Gegenstromextraktion stößt an ihre zeichnerischen Grenzen, wenn die Konzentrationen x_B im Raffinat und y_B im Extrakt sehr klein werden. Besser ist in diesen Fällen die Durchführung der Stufenkonstruktion in einem y/x -Diagramm (analog zum McCabe-Thiele-Diagramm der Rektifikation). Hierzu wird zunächst aus den Konoden im Dreieckdiagramm die Gleichgewichtskurve im y/x -Diagramm bestimmt. Die Vorgehensweise ist in Abb. 5.2-7 gezeigt. Die Konzentrationen y im Extrakt bilden die Ordinate, die Konzentrationen x im Raffinat die Abszisse. Die y -Werte werden durch horizontale Linien in das y/x -Diagramm projiziert. Die x -Werte werden zusätzlich an der Diagonalen gespiegelt. In analoger Weise wird mit Hilfe der Querschnittsgeraden durch den Pol π die Arbeitslinie im y/x -Diagramm bestimmt, siehe Abb. 5.2-8. Dabei ergibt sich in der Regel eine deutlich gekrümmte Linie. Mit Hilfe der üblichen Stufenkonstruktion zwischen Arbeitslinie

und Gleichgewichtslinie kann schließlich die Zahl der erforderlichen Gleichgewichtsstufen im y/x -Diagramm gefunden werden, wie in Abb. 5.2-9 gezeigt ist.

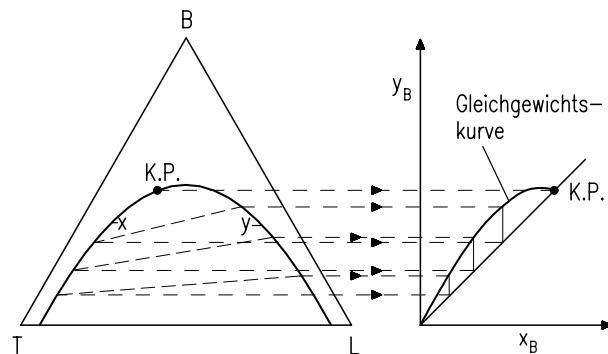


Abb. 5.2-7: Graphische Bestimmung der Gleichgewichtslinie im y/x -Diagramm.

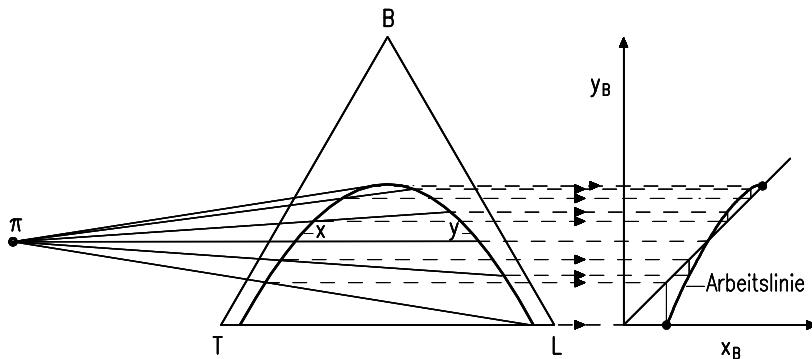


Abb. 5.2-8: Graphische Bestimmung der Arbeitslinie im y/x -Diagramm.

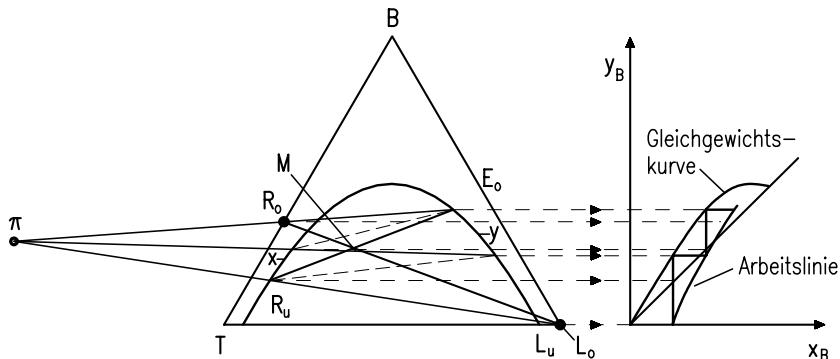


Abb. 5.2-9: Graphische Bestimmung der Zahl der Gleichgewichtsstufen im y/x -Diagramm.

Die Solventextraktion wird sehr häufig im Gegenstrom durchgeführt, wobei üblicher Weise maximal 10 Gleichgewichtsstufen realisiert werden. Benötigt man für eine Trennaufgabe mehr Gleichgewichtsstufen, so ist das Verfahren ungeeignet und es sollten Alternativen zur Extraktion gepfützt werden.

5.3 Bauformen von Extraktionsapparaten

Für die Solventextraktion gibt es eine große Zahl unterschiedlicher Bauformen. Die große Vielfalt der technisch genutzten Apparate hat ihren Grund vor allem darin, dass bei der Extraktion die Dichtedifferenz zwischen den beteiligten Phasen oftmals nur sehr klein ist (z. B. $< 100 \text{ kg/m}^3$), so dass die Relativgeschwindigkeiten der Phasen im Apparat sehr gering sind. Dies führt zu einem sehr schlechten Stoffübergang zwischen den Phasen. Durch zusätzlichen Energieeintrag kann der Stoffübergang deutlich gesteigert werden. Für diesen Energieeintrag können unterschiedliche Maßnahmen, wie z. B. Pulsation, Rühren oder Zentrifugieren ergriffen werden. Dementsprechend lassen sich die Bauformen von Extraktoren in statische Apparate (ohne Energieeintrag), pulsierte Apparate, gerührte Apparate und Zentrifugalextraktoren unterscheiden.

5.3.1 Apparate für die Solventextraktion

Statische Kolonnen

Die Abb. 5.3-1 zeigt drei Beispiele von statischen Gegenstromkolonnen. Die Sprühkolonne besitzt keinerlei Einbauten. Die disperse Phase (Tropfenphase) bewegt sich im Gegenstrom zur kontinuierlichen Phase. Eine Sprühkolonne ist nur geeignet, wenn die Dichtedifferenz zwischen den Phasen größer als $\Delta\rho = 150 \text{ kg/m}^3$ ist und nur eine sehr geringe Stoffübergangsleistung benötigt wird (z. B. Vortrennung). Wegen der geringen Trennwirkung wird die statische Sprühkolonne nur selten eingesetzt.

Etwas effektiver ist die statische Füllkörperkolonne. Sie ist praktisch baugleich mit einer Füllkörperkolonne, wie sie für Gas/flüssig-Systeme, also für die Absorption und die Rektifikation eingesetzt wird. Dagegen ist die statische Siebbodenkolonne für die Extraktion völlig anders gestaltet als Siebbodenkolonnen für Gas/flüssig-Systeme. Es eignen sich nur Siebböden mit sehr kleinen Löchern (z. B. Durchmesser 2 bis 4 mm) und mit sehr kleiner relativer freier Lochfläche von etwa 2 bis 4%.

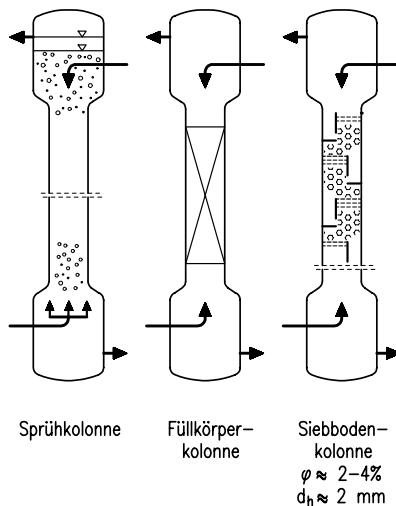


Abb. 5.3-1: Schematische Darstellung einiger statischer Kolonnen.

Pulsierte Kolonnen

Pulsierte Kolonnen, wie sie in Abb. 5.3-2 gezeigt sind, haben in der Extraktion eine sehr große Bedeutung. Die pulsierte Packungskolonne ist weitgehend identisch mit der statischen Packungskolonne. Es wird lediglich der gesamte Flüssigkeitsinhalt der Kolonne mit der Frequenz f periodisch auf und ab bewegt. Die Pulsationshöhe a beträgt dabei typischerweise etwa 0,8 bis 1,2 cm. Bewährt haben sich Werte für die Pulsationsintensität $a \cdot f$ von 1 bis 2,5 cm/s. Durch die Pulsation wird die Tropfengröße verkleinert, was zu einer signifikanten Erhöhung der Stoffaustauschfläche und somit des Stoffüberganges führt.

Pulsierte Siebbodenkolonnen unterscheiden sich in signifikanter Weise von statischen Siebbodenkolonnen, da sie keine Ablaufschächte besitzen. Die Pulsation bewirkt, dass im zeitlichen Wechsel durch die gleichen Löcher sowohl die leichte Phase nach oben als auch die schwere Phase nach unten strömen kann. Ferner hat sie einen wesentlich größeren freien Lochquerschnitt. Bei Standardanlagen werden Werte der relativen freien Lochfläche von etwa 25% verwendet, mit einem Lochdurchmesser von 2 bis 4 mm.

Die sogenannte Karr-Kolonne zählt ebenfalls zur Gruppe der pulsierten Kolonnen. Durch einen oben angeordneten Exzenterantrieb werden die Böden in der Kolonne in pulsierende Bewegung versetzt. Der freie Querschnitt ist mit etwa 50% deutlich größer als bei pulsierten Siebbodenkolonnen. Der Lochdurchmesser beträgt typischerweise 9 bis 15 mm.

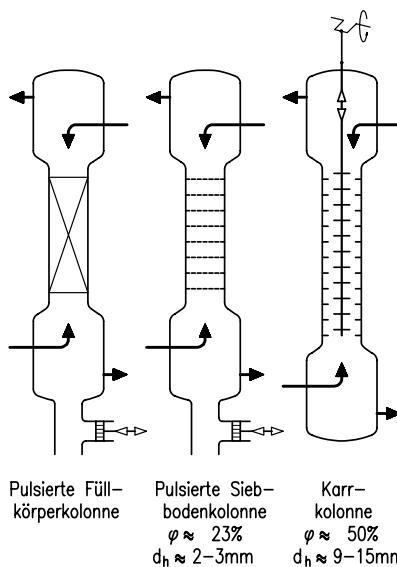


Abb. 5.3-2: Schematische Darstellung einiger pulsierter Kolonnen.

Gerührte Apparate

Die Abb. 5.3-3 zeigt die Gruppe der gerührten Apparate. Beim sogenannten Rotating Disc Contactor (RDC) wird als Rührorgan eine Scheibe verwendet. Hiervon gibt es auch eine asymmetrische Bauweise, die als Asymetrical Rotating Disc Contactor (ARD) bezeichnet wird. Beim sogenannten Kühni-Extraktor werden vorwiegend Blattrührer für die Dispergierung eingesetzt. Wichtig bei allen gerührten Kolonnen ist die Verwendung von Statorringen zwischen den Rührzellen, um die axiale Vermischung über die Kolonnenhöhe zu reduzieren.

Große Bedeutung hat nach wie vor der Mixer-Settler, da er sehr einfach betrieben und in sehr großen Abmessungen gebaut werden kann. Die beiden Phasen werden gemeinsam der Mischzone zugeleitet und dort intensiv verrührt. Anschließend gelangen sie in einen relativ großen Abscheider, wo die beiden Phasen fast vollständig voneinander getrennt werden. In einer einzelnen Stufe bewegen sich die Phasen im Gleichstrom zueinander. Über mehrere Stufen kann ein rückvermischungsfreier Gegenstrom realisiert werden.

Eine gewisse Bedeutung besitzt auch der sogenannte Graesser-Contactor. Es handelt sich dabei um einen liegenden Apparat mit um die Längsachse rotierenden Einbauten. Die Schöpfelemente transportieren in der Aufwärtsbewegung die schwere Phase nach oben und dispergieren sie in die leichte Phase. Dabei füllen sie sich mit leichter Phase und tragen diese nachfolgend in die schwere Phase ein. Um

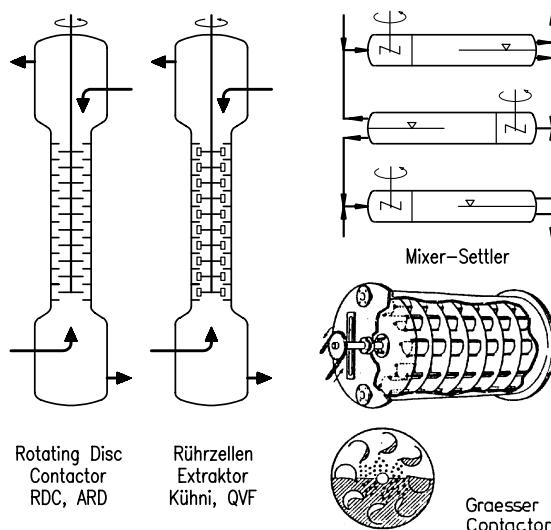


Abb. 5.3-3: Schematische Darstellung einiger gerührter Apparate.

die axiale Rückvermischung zu verringern, ist der Apparat in viele Zellen unterteilt. Die Trennwände haben nur einen schmalen Spalt zum Rotor, so dass der Durchsatz an beiden Phasen sehr gering ist.

Neben den bisher vorgestellten Extraktionsapparaten gibt es noch Extraktionsmaschinen, wie z. B. die Zentrifugalextraktoren. Diese haben jedoch nur ein begrenztes Einsatzgebiet und sollen hier nicht näher behandelt werden.

Leistungsvergleich

Die Abb. 5.3-4 zeigt einen Vergleich der Leistungsdaten von zehn unterschiedlichen Extraktoren (Stichlmair 1979). Als Testsystem wurde das Gemisch Toluol, Aceton und Wasser verwendet. Hierbei war Toluol die disperse Phase, Wasser die kontinuierliche Phase und Aceton die übergehende Komponente. Das Aceton wurde in der Wasserphase mit etwa 5 Massenprozent vorgelegt. Der Stoffübergang erfolgte also aus der kontinuierlichen Phase in die disperse Phase. Das Verhältnis von disperser Phase zu kontinuierlicher Phase wurde so eingestellt, dass die Arbeitslinie etwa parallel zur Gleichgewichtslinie lag, so dass die Zahl der Gleichgewichtsstufen und die Zahl der Übergangseinheiten gleich sind. Die Angaben in Abb. 5.3-4 gelten nur für kleine Apparate im Durchmesserbereich von etwa 50 bis 100 mm.

Als Ordinate sind im Diagramm die Zahl der scheinbaren Trennstufen (siehe Abschnitt 5.4.2) pro aktiver Apparatelänge aufgetragen. Als Abszisse ist die

Gesamtbelastung, die definiert ist als die Summe der Leerrohrgeschwindigkeit der dispernen und der kontinuierlichen Phase, dargestellt.

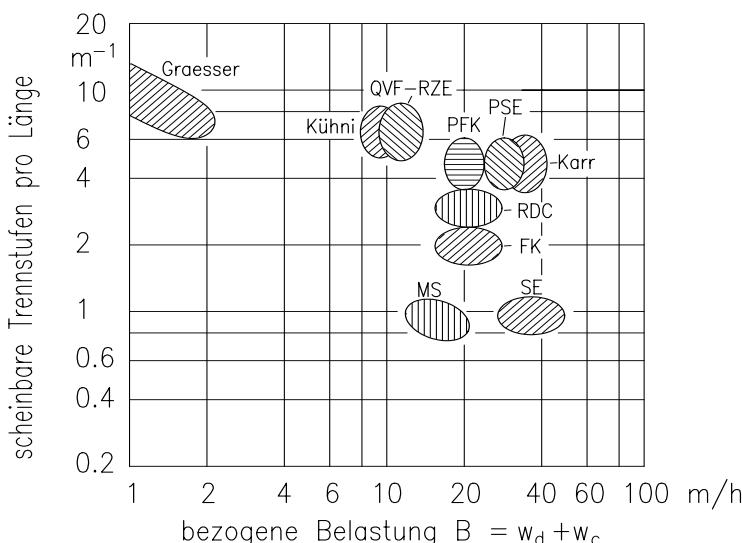


Abb. 5.3-4: Typische Leistungsdaten unterschiedlicher Bauarten für die Solventextraktion beim System Toluol(d)/Aceton(--) /Wasser(c). MS = Mixer-Settler, SE = statische Siebbodenkolonne, FK = statische Füllkörperkolonne, RDC = Rotating Disc Contactor, PSE = pulsierte Siebbodenkolonne, PFK = pulsierte Füllkörperkolonne, RZE = Rührzellenextraktor.

Eine Extremlage nimmt der Graesser-Contactor ein. Er hat eine sehr hohe Trennleistung von etwa 10 Stufen pro Meter, allerdings bei einer sehr kleinen Flüssigkeitsbelastung von 1 bis 2 m/h. Das andere Extrem stellt die statische Siebbodenkolonne dar. Die Trennleistung beträgt hier nur noch eine Trennstufe pro Meter, allerdings bei einer sehr hohen Flüssigkeitsbelastung von etwa 50 m/h. Die pulsierte Siebbodenkolonne hat eine Belastung von etwa 30 m/h und eine Trennleistung von vier bis sechs Trennstufen pro Meter. Daneben liegt die Karr-Kolonne, die eine geringfügig höhere Flüssigkeitsbelastung zeigt. Die pulsierte Füllkörperkolonne hat eine Trennleistung von vier bis sechs Trennstufen pro Meter bei einer Flüssigkeitsbelastung von etwa 20 m/h. Bei Verwendung von geordneten Packungen wird bei gleicher Trennwirkung ein um etwa 80% höherer Durchsatz erzielt. Die statische Füllkörperkolonne hat etwa die gleiche Flüssigkeitsbelastung, aber eine deutlich geringere Zahl von Trennstufen. Dazwischen befindet sich der Rotating-Disc-Contactor. Die beiden untersuchten Rührzellenextraktoren, der Kühni-Extraktor und der QVF-Rührzellenextraktor, besitzen etwa die gleichen Leistungsdaten. Der Mixer-Settler lässt sich nur schlecht in dieses Diagramm einordnen. Er

liegt bei einer Belastung zwischen 10 und 20 m/h und hat nur eine Trennleistung von etwa 1 Trennstufe pro Meter.

Hinsichtlich der Trennwirkung unterscheiden sich die vielen verschiedenen Apparate etwa um den Faktor 10, hinsichtlich des Durchsatzes etwa um den Faktor 50. Durch Veränderungen der geometrischen Daten der einzelnen Extraktorbauarten können die Durchsätze und die Trennwirkung zwar verändert werden, die signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Bauformen bleiben jedoch bestehen.

5.3.2 Wahl der dispersen Phase

Die meisten Extraktionsapparate, insbesondere die Kolonnen, können in sehr unterschiedlicher Weise betrieben werden. Die schwere Phase wird stets oben und die leichte Phase stets unten eingeleitet. Die beiden Phasen werden im Apparat in innigen Kontakt zueinander gebracht. Das dabei gebildete Zweiphasengemisch weist ein deutlich ausgeprägtes Tropfenregime auf. Das heißt, eine Phase ist in Form von Tropfen in der anderen Phase dispergiert. Anschließend werden die Phasen wieder voneinander getrennt. Die leichte Phase wird oben, die schwere Phase unten abgezogen.

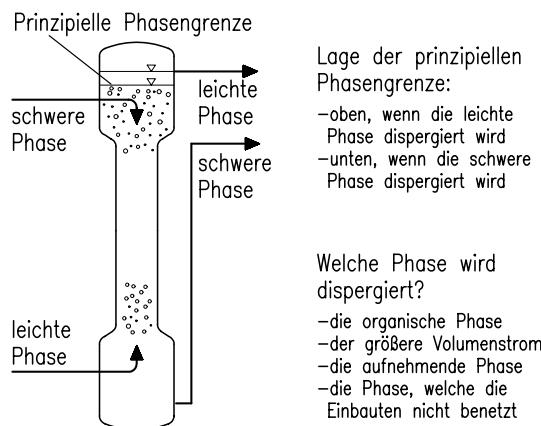


Abb. 5.3-5: Lage der prinzipiellen Phasengrenze und Kriterien für die Wahl der dispersen Phase.

Im Apparat bildet sich eine prinzipielle Phasengrenze aus, deren Lage von der Art der Dispergierung abhängt (Abb. 5.3-5). Wird die leichte Phase dispergiert, so befindet sich die prinzipielle Phasengrenze im oberen Abscheideraum. Dispergiert man umgekehrt die schwere Phase, so befindet sich die prinzipielle Phasengrenze

im unteren Abscheideraum. Bei den meisten Apparaten kann man frei wählen, welche Phase dispergiert wird. Dies lässt sich durch die Art der Inbetriebnahme steuern. Die Phase, die zuerst im Apparat vorgelegt wird, bildet in der Regel die kontinuierliche Phase und die Phase, die später eingeleitet wird, bleibt über die gesamte Betriebszeit die disperse Phase. Da die Koaleszenz der dispersen Phase oft relativ langsam abläuft, wird im Bereich der prinzipiellen Phasengrenze der Kolonnenquerschnitt erweitert, um eine hinreichend große Verweilzeit zu erzielen. Standardextraktoren besitzen diese Erweiterung sowohl oben als auch unten, um beide Arten der Phasendispergierung zu ermöglichen.

Welche Phase wird nun dispergiert? Hierzu gibt es eine Reihe unterschiedlicher Gesichtspunkte (z. B. Blaß 1992). Hat man eine wässrige und eine organische Phase, so wird man bevorzugt die organische Phase dispergieren. Es ist auch zweckmäßig, den größeren Volumenstrom zu dispergieren, da man hierbei pro Zeiteinheit eine größere Phasengrenzfläche erzeugt. Günstig ist es, die Stoffaufnehmende Phase zu dispergieren, da hierbei der Stoffübergang wesentlich besser ist (siehe Abschnitt 5.4.2). Die disperse Phase darf die Einbauten, wie z. B. Füllkörper oder geordnete Packungen, nicht benetzen, da diese sonst als Koaleszenzhilfe wirken und vorhandene Phasengrenzflächen abbauen.

Die Wahl der dispersen Phase ist in hohem Maße entscheidend für den erfolgreichen Betrieb eines Extraktors. Die beste Art der Dispergierung kann oft nicht theoretisch vorhergesagt werden. Am besten ist es, wenn im Laborversuch beide Betriebsweisen getestet werden und anhand der Ergebnisse entschieden wird, wie der großtechnische Apparat zu betreiben ist.

5.3.3 Phasenscheider

Eines der Kernprobleme der Solventextraktion ist die Trennung der Phasen nach erfolgtem Stoffübergang. Diese Phasentrennung ist wegen der geringen Dichtedifferenz zwischen den beteiligten Phasen und vor allem wegen der sehr niedrigen Grenzflächenspannung oftmals sehr schwierig. Es gibt eine Reihe von potentiellen Anwendungsfällen der Solventextraktion, bei denen die technische Realisierung am Problem der Phasentrennung scheiterte.

Der Vorgang der Trennung der dispersen Phase von der kontinuierlichen Phase setzt sich aus zwei Teilvergängen zusammen: die Bewegungen des Tropfenschwärms unter der Wirkung des Erdschwerefeldes (Sedimentation) und die Koaleszenz der dicht gepackten Tropfen untereinander und an der prinzipiellen Phasengrenze. Insbesondere der Vorgang der Koaleszenz ist bisher nicht hinreichend erforscht, so dass meist Laborversuche notwendig sind. Da bereits geringste

Anteile an Fremdstoffen (z. B. grenzflächenaktive Substanzen) die Koaleszenz signifikant beeinflussen können, sollten diese Laboversuche möglichst mit den Originalflüssigkeiten durchgeführt werden.

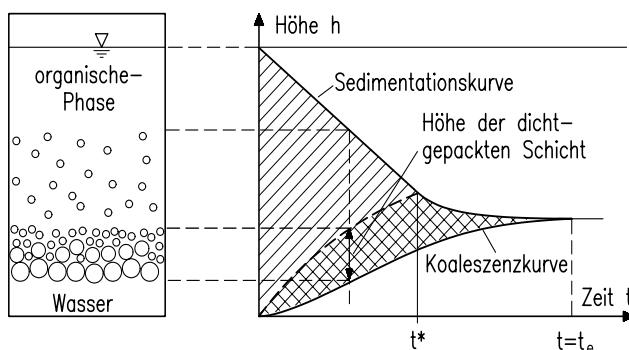


Abb. 5.3-6: Prinzipieller Vorgang der Trennung einer Dispersion (Henschke 1995).

Die Abb. 5.3-6 zeigt qualitativ den Verlauf der Phasentrennung für den Fall, dass die schwere Phase (z. B. Wasser) in der leichten Phase (z. B. organische Flüssigkeit) dispergiert ist. Durch Schütteln bzw. Rühren wird eine Dispersion erzeugt, die zunächst das gesamte Probenvolumen umfasst. Im Ruhezustand beginnen sich die Phasen zu trennen, was zur Bildung einer klaren Schicht an leichter Phase über der Dispersion und an schwerer Phase unter der Dispersion führt. Die obere Grenzkurve wird durch den Vorgang der Sedimentation bestimmt. Man erhält dabei über der Zeit einen linearen Verlauf. Die untere Grenzkurve resultiert aus dem Vorgang der Koaleszenz. Nach (Henschke 1995) lässt sich die Dispersionsschicht durch eine dazwischen liegende Grenzkurve in zwei Bereiche unterteilen, in die Sedimentationszone und in die dichter gepackte Koaleszenzzone. Limitierend für die Phasentrennung ist typischerweise der Koaleszenzvorgang, wie auch die Abb. 5.3-6 zeigt. Die Zeit t_e , zu der die Phasentrennung abgeschlossen ist, kann je nach Stoffsysten und Betriebsbedingungen in einem sehr weiten Bereich variieren.

Die Abb. 5.3-7 zeigt bei zwei unterschiedlichen Stoffsystmen den Einfluss der Rührintensität auf die Phasentrennung in einem Absetzbehälter. Während beim Stoffsystem Butanol/Wasser (mit sehr kleiner Grenzflächenspannung) kein Einfluss der Rührintensität festzustellen ist, ist beim Stoffsystem Toluol/Wasser (mit großer Grenzflächenspannung) ein sehr signifikanter Einfluss vorhanden.

Der Einfluss des Phasenverhältnisses auf das Absetzverhalten ist in Abb. 5.3-8 dargestellt. Beim Stoffsystem Tetralin/Wasser (mittlere Grenzflächenspannung) hat das Phasenverhältnis offenbar nur einen sehr geringen Einfluss auf die Absetzzeit, obwohl es in einem sehr weiten Bereich variiert wurde. Beim Stoffsystem Butanol/Wasser dagegen erhöht sich die Absetzzeit bei einem Überschuss an Butanol um

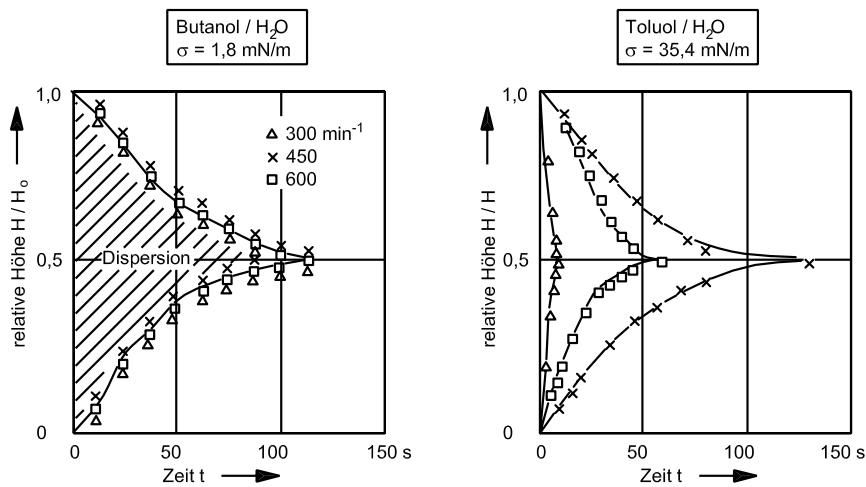


Abb. 5.3-7: Einfluss der Rührintensität auf die Trennung einer Dispersion (Berger 1987).

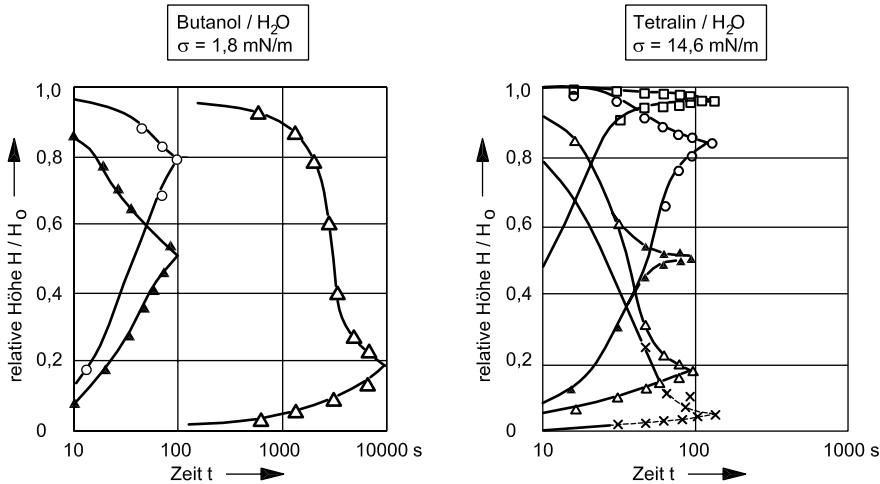


Abb. 5.3-8: Einfluss des Phasenverhältnisses auf die Trennung einer Dispersion (Berger 1987).

mehr als zwei Zehnerpotenzen. Dieser Unterschied ist offensichtlich auf die veränderte Dispersphase zurückzuführen.

Den Einfluss von Spurenstoffen zeigt die Abb. 5.3-9 am Beispiel des Systems n-Butanol/Wasser. Je nach Zustand der Entionisierungsplatine für die Vorbehandlung des Wassers (alt oder neu) ergeben sich Unterschiede der Absetzzeiten von mehr als zwei Zehnerpotenzen. Der Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen

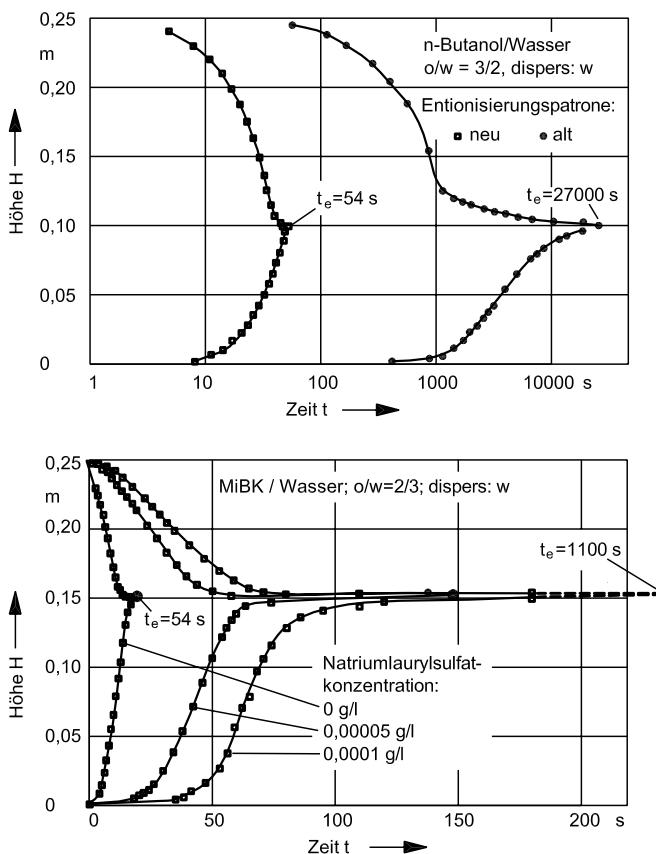


Abb. 5.3-9: Einfluss von Fremdstoffspuren auf die Trennung einer Dispersion (Henschke 1995).

(Natriumlaurylsulfat) ist am System MIBK/Wasser gezeigt. Je nach Konzentration erhöht sich die Absetzzeit von etwa 20 s auf über 1000 s.

Diese zum Teil überraschenden Befunde können bis heute nicht befriedigend erklärt werden. Der Teilvorgang der Sedimentation kann im Grundsatz gut theoretisch beschrieben werden, problematisch ist lediglich die Vorausbestimmung der sich einstellenden Tropfengröße. Der Teilvorgang des Koaleszenz ist noch weitgehend ungeklärt. Henschke (1995) hat eine Methode entwickelt, mit der auf der Basis einfacher Absetzversuche mit den Originalflüssigkeiten die Phasentrennung modelliert werden kann. Damit gelingt die Dimensionierung von Schwerkraftabscheidern für den technischen Einsatz.

5.4 Dimensionierung von Flüssig/flüssig-Extraktoren

In Extraktoren hat man die besondere Situation, dass eine klar definierte Struktur der Zweiphasenströmung vorliegt, die als Tropfenregime bezeichnet wird. Eine Phase (oft die organische Phase) ist dabei in Form von Tropfen sehr gleichmäßig in der zweiten Phase (oft die wässrige Phase) dispergiert. Hierin unterscheidet sich die Extraktion ganz wesentlich von anderen Mehrphasensystemen, wo die Struktur der Zweiphasenschicht einen ungeordneten oder sogar chaotischen Charakter besitzt, wie z. B. in der Zweiphasenschicht auf Rektifizierböden.

5.4.1 Fluidynamische Auslegung

Maßgeblich für die Fluidynamik in Extraktoren ist die Bewegung der Tropfenschwärme, die in enger Relation zur Bewegung von Einzeltropfen steht.

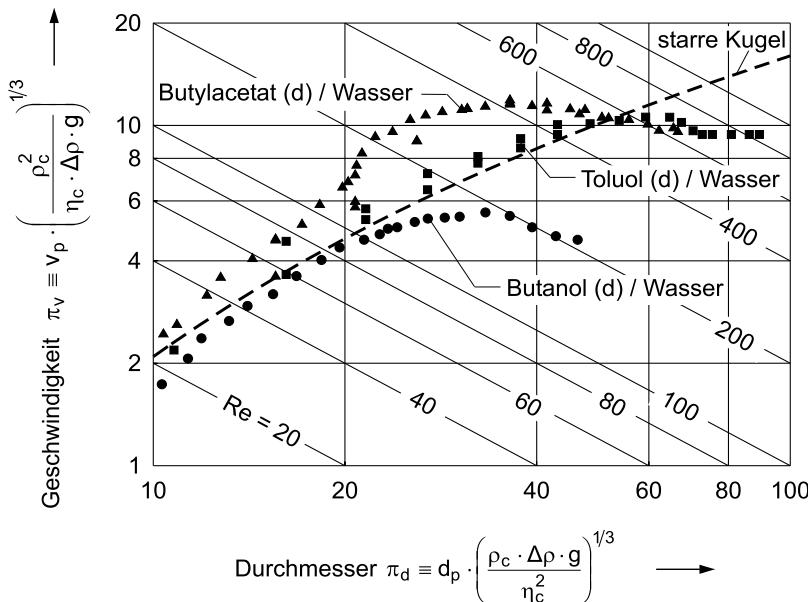


Abb. 5.4-1: Endgeschwindigkeit von Tropfen in Wasser für unterschiedliche Stoffsysteme. Messwerte nach (Haverland 1988, Qi 1992, Hoting 1996 und Garthe 2004).

Die Endgeschwindigkeit v_p einzelner Tropfen ist relativ gut erforscht. Die Kenntnis der Endgeschwindigkeit ist deshalb sehr wichtig, weil in Flüssig/flüssig-Systemen Tropfen im Erdschweefeld bereits nach einer sehr kurzer Wegstrecke von 2 bis 3 Tropfendurchmessern ihre Endgeschwindigkeit erreichen. Die Geschwindigkeit der Tropfen weicht mehr oder weniger stark von der Bewegung starrer Kugeln

ab. Kleine Tropfen bewegen sich wegen der Beweglichkeit der Phasengrenze teilweise schneller als starre Kugeln. Große Tropfen hingegen deformieren sich im Strömungsfeld und bewegen sich deutlich langsamer. Die Abb. 5.4-1 zeigt für drei Stoffsysteme Messwerte für die Endgeschwindigkeit v_p in Abhängigkeit von der Tropfengröße. Zum Vergleich ist auch die Kurve für volumengleiche starre Kugeln eingezeichnet.

Ein allgemeines Bestimmungsdiagramm für die Endgeschwindigkeit von Tropfen ist in Abb. 2.6-3 des Kap. 2 dargestellt. Es erlaubt die Vorausberechnung der Endgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Tropfengröße und den Stoffwerten des Systems. Stark deformierte Tropfen zeigen die Besonderheit, dass ihre Endgeschwindigkeit konstant, d. h. unabhängig vom Tropfendurchmesser ist. Diese konstante Endgeschwindigkeit kann mit folgender Gleichung berechnet werden, siehe Abschnitt 2.6.1:

$$v_E = 1,55 \cdot \left(\frac{\sigma \cdot \Delta\rho \cdot g}{\rho_c^2} \right)^{1/4}. \quad (5.4-1)$$

Wichtig ist, dass für Tropfen eine Stabilitätsgrenze existiert, bei deren Überschreitung die Tropfen früher oder später in kleinere Tropfen zerfallen. Nach Abschnitt 2.6.1 gilt für diese Stabilitätsgrenze:

$$d_E = \sqrt{\frac{9 \cdot \sigma}{\Delta\rho \cdot g}}. \quad (5.4-2)$$

Die in Abb. 5.4-1 dargestellten Gesetzmäßigkeiten der Tropfenbewegung gelten für eine unbehinderte Strömung, wie sie beispielsweise in Sprühkolonnen vorliegt. In den meisten Extraktionskolonnen liegt jedoch eine behinderte Strömung vor, beispielsweise wegen der Einbauten (Böden, Packungen) oder wegen des überlagerten Energieintrags (Pulsation, Röhren). Hierdurch wird die Geschwindigkeit der Tropfen signifikant vermindert. Die Abb. 5.4-2 zeigt einige entsprechende experimentelle Befunde, die Verzögerungen der Tropfenbewegung bis zu einem Faktor von etwa 2 und mehr belegen.

Die Bewegung von Tropfen in Extraktoren wird zusätzlich dadurch verkompliziert, dass in Extraktoren keine Einzeltropfen sondern Tropfenschwäme vorliegen. Die Gesetzmäßigkeiten der Bewegung von Tropfenschwämen werden meist mit der empirischen Korrelation nach (Richardson und Zaki 1954) beschrieben, die für starre Partikel in Wirbelschichten entwickelt wurde. Sie lautet:

$$\frac{w_d}{v_p} = (1 - \varepsilon_d)^m \quad \text{mit} \quad m = f(Re). \quad (5.4-3)$$

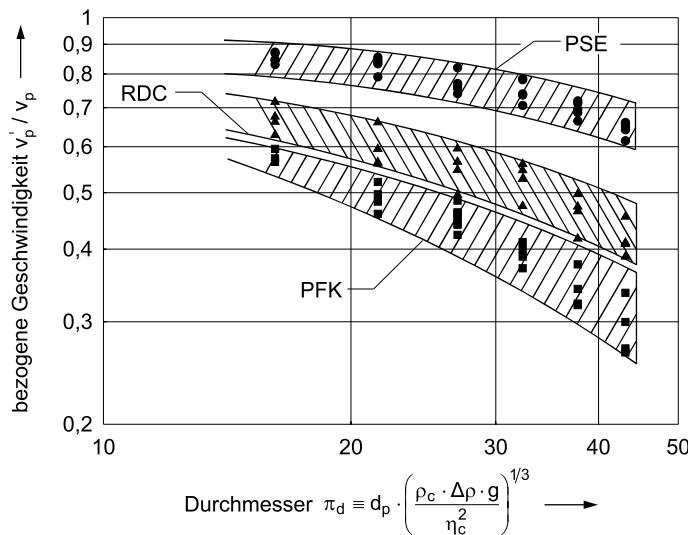


Abb. 5.4-2: Experimentelle Befunde zur Verzögerung der Endgeschwindigkeit von Tropfen in unterschiedlichen Extraktionskolonnen (Garthe 2004). PSE = pulsierte Siebbodenkolonne, RDC = Rotating Disc Contactor, PFK = pulsierte Füllkörperkolonne.

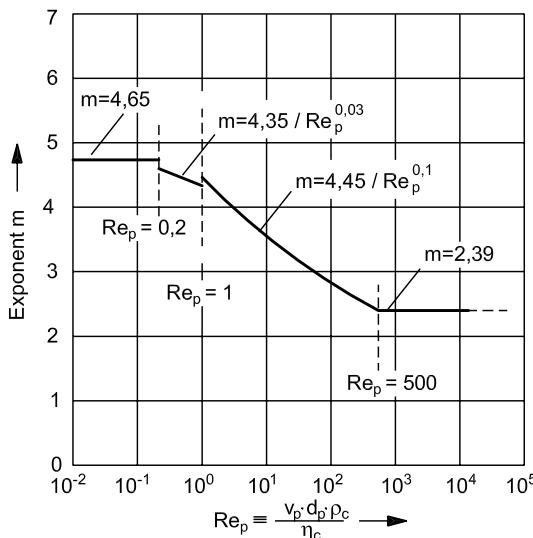


Abb. 5.4-3: Werte des Exponenten m des Schwarmgesetzes nach (Richardson und Zaki 1954).

Der Exponent m ist dabei eine Funktion der Reynoldszahl, wie in Abb. 5.4-3 gezeigt ist. Nach Untersuchungen von (Garthe 2004) ergeben sich für die behinderte Partikelströmung in Extraktoren oft deutlich kleinere Werte des Exponenten.

Die Hauptaussage obiger Beziehung ist, dass die Geschwindigkeit eines Tropfenschwarmes sehr viel kleiner als die von Einzeltropfen ist. Diese Verzögerung kann je nach Hold-up an disperser Phase bei laminarer Strömung einen Faktor von bis zu 10 und bei turbulenten Strömungen von bis zu 80 erreichen, siehe Abschnitt 2.6 (Abb. 2.6-7). Dabei ist der Schwarmeinfluss selbst unabhängig von der Reynoldszahl, wie folgende Schreibweise verdeutlicht, in der der Schwarmeinfluss auf den Widerstandsbeiwert ξ angegeben ist:

$$\xi_s / \xi_p = (1 - \varepsilon_d)^{-4,65} \quad (5.4-4)$$

Der Schwarmeinfluss wird sowohl bei laminarer als auch bei turbulenten Strömungen durch den Term $(1 - \varepsilon_d)^{-4,65}$ adäquat beschrieben. Die in Abb. 5.4-3 vorliegende Reynoldsabhängigkeit resultiert aus der Reynoldsabhängigkeit des Widerstandsbeiwertes ξ_p eines Einzelpartikels, die sehr gut bekannt ist.

Die oben formulierten Gesetzmäßigkeiten erfordern die Kenntnis der Tropfengröße, die durch die Strömungsbedingungen im Extraktor bestimmt wird. Hierzu existiert eine Reihe von empirischen Korrelationen, die jeweils nur für bestimmte Bauformen von Extraktoren gelten. Für die RDC-Kolonne (Fischer 1971) an:

$$d_p = 0,3 \cdot d \cdot \left(\frac{n^2 \cdot d^3 \cdot \rho_c}{\sigma} \right)^{-0,6} \cdot \left(\frac{n^2 \cdot d}{g} \right)^{-0,27} \cdot \left(\frac{n \cdot d^2 \cdot \rho_c}{\eta_c} \right)^{0,14}. \quad (5.4-5)$$

Hierin kennzeichnet d_p den sogenannten Sauterdurchmesser, der einen Mittelwert der Tropfengrößenverteilung darstellt. Für andere gerührte Kolonnen kann eine Beziehung von (Postl und Marr 1980) verwendet werden:

$$d_p = 0,27 \cdot d \cdot \left(\frac{n^2 \cdot d^3 \cdot \rho_c}{\sigma} \right)^{-0,6} \cdot (1 + 6,5 \cdot \varepsilon_d). \quad (5.4-6)$$

Für pulsierende Füllkörperkolonnen gilt nach (Widmer 1967):

$$d_p = 0,03 \cdot \frac{\psi^2 \cdot \sigma^{0,3} \cdot (\Delta\rho \cdot g)^{0,2} \cdot d_F^{0,9}}{\rho_c^{0,5} \cdot a \cdot f}. \quad (5.4-7)$$

Für pulsierende Siebbodenkolonnen findet man bei (Pilhofer 1978):

$$d_p = 0,18 \cdot \frac{\sigma^{0,6}}{\rho_c^{0,6} \cdot P^{0,4}} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\pi^2 \cdot (1 - \varphi^2) \cdot (a \cdot f)^3}{2 \cdot C_0^2 \cdot \varphi^2 \cdot H} \quad \text{mit} \quad C_0 = 0,6. \quad (5.4-8)$$

Diese empirischen Korrelationen gelten nur in bestimmten Grenzen hinsichtlich der Stoffeigenschaften, der Apparateabmessungen und der Betriebsbedingungen.

Die Extrapolation über die experimentell belegten Bereiche hinaus ist risikobehaftet. Überdies ist zu bedenken, dass im Extraktor ein Tropfengrößenspektrum vorliegt, das nur unzureichend durch einen Mittelwert gekennzeichnet werden kann. Typischerweise betreibt man Extraktoren mit Tropfengrößen im Bereich von etwa 1 bis 4 mm. Die Tropfengröße kann durch Veränderung der Intensität des Energieeintrags (Pulsation, Röhren) gezielt eingestellt werden.

Aus der Kenntnis der Tropfengröße und der Schwarmgesetze kann der Durchsatz durch Extraktionsapparate beschrieben werden. Für das Tropfenregime lautet die maßgebliche Beziehung (z. B. Mersmann 1980):

$$\frac{w_d}{v_p} = \frac{\varepsilon_d}{1 - \varepsilon_d} \cdot \frac{w_c}{v_p} + \psi \cdot \varepsilon_d \cdot (1 - \varepsilon_d)^{m-1}. \quad (5.4-9)$$

Hierin bezeichnen w_d und w_c die Leerrohrgeschwindigkeit der dispersen und der kontinuierlichen Phase. Der erste Term berücksichtigt den Einfluss der Bewegung der kontinuierlichen Phase, wobei die Geschwindigkeiten w_c der kontinuierlichen Phase und v_p des Einzeltropfens vorzeichenrichtig eingesetzt werden müssen. Der zweite Term erfasst den Einfluss der benachbarten Tropfen, also den Schwarmeinfluss. Mit ψ wird der freie Kolonnenquerschnitt (beispielsweise in Packungskolonnen) gekennzeichnet.

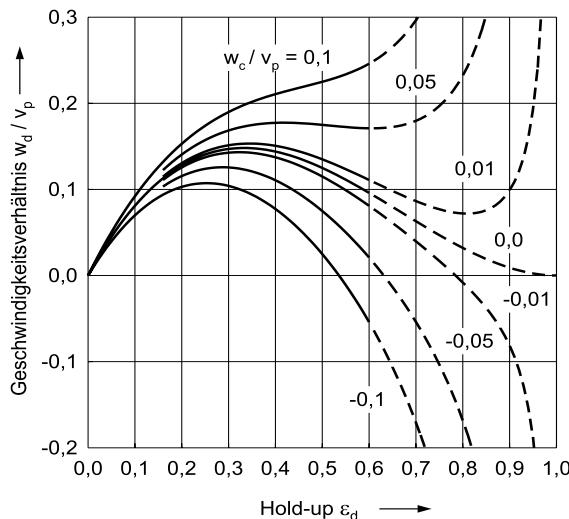


Abb. 5.4-4: Durchsatz an disperser Phase in Abhängigkeit vom Hold-up und der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Realistisch sind nur Werte des Hold-up von kleiner 0,6 (dichteste Kugelpackung).

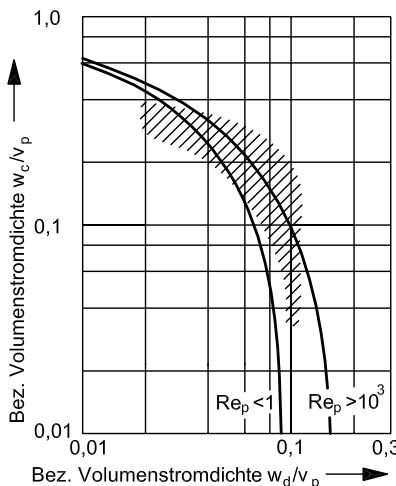


Abb. 5.4-5: Flutpunkt von Sprühkolonnen nach (Mersmann 1980). Die Messwerte liegen im schraffierten Bereich.

Die Abb. 5.4-4 zeigt eine Auswertung dieser Beziehung für $\psi = 1$ und einen Wert des Schwarmexponenten von $m = 3$. Bei kleinen Werten des Hold-up steigt der Durchsatz an disperser Phase mit zunehmendem Hold-up an, da die Zunahme der Zahl der Tropfen den Durchsatz dominiert. Bei großen Werten des Hold-up fällt dagegen der Durchsatz an disperser Phase ab, da die gegenseitige Behinderung der Tropfen (Schwarmgesetze) überwiegt. Dazwischen befindet sich ein Maximum des Durchsatzes an disperser Phase, dessen Wert vom Hold-up ε_d der dispersen Phase und von der Geschwindigkeit und Richtung der kontinuierlichen Phase abhängt. Obige Beziehung ermöglicht die Berechnung des Hold-up ε_d an disperser Phase aus der Kenntnis des Durchsatzes an disperser und kontinuierlicher Phase sowohl für Gleichstrom als auch für Gegenstrom der Phasen. Bei Gegenstrom besitzt die Funktion zwei Lösungen, wobei der kleinere Wert den Hold-up in der Stoffaus tauschzone und der größere Wert den Hold-up in der Stauschicht vor der prinzipiellen Phasengrenze angibt. In Extraktionskolonnen arbeitet man meist in einem Bereich des Hold-up von $\varepsilon_d \approx 0,05$ bis $0,15$.

Durch Differenzieren der Gleichung 5.4-9 nach den Hold-up ε_d und Nullsetzen der Ableitung kann der maximale Durchsatz, also die Flutgrenze, berechnet werden. Mersmann hat auf diese Weise die Flutgrenze der verschiedenen Extraktoren berechnet und mit experimentellen Daten verglichen (Mersmann 1980). Ein ähnliches Diagramm hat später (Mackowiak 1993) entwickelt. Die Abb. 5.4-5 bis Abb. 5.4-9 zeigen die Ergebnisse für unterschiedliche Bauarten von Extraktoren. Die jeweils eingezeichneten Parameterlinien wurden mit dem Modell der Partikelströmung wie oben geschildert berechnet. Dabei ergeben sich geringe Unterschiede für

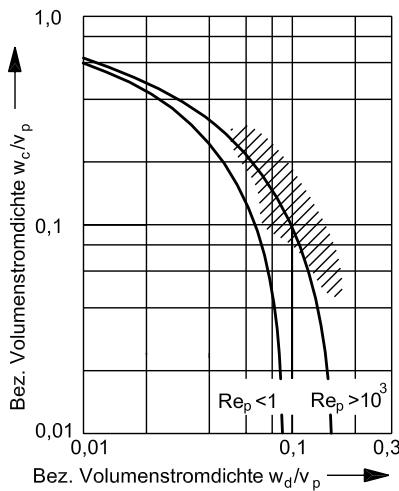


Abb. 5.4-6: Flutpunkt für RDC-Kolonnen nach (Mersmann 1980).

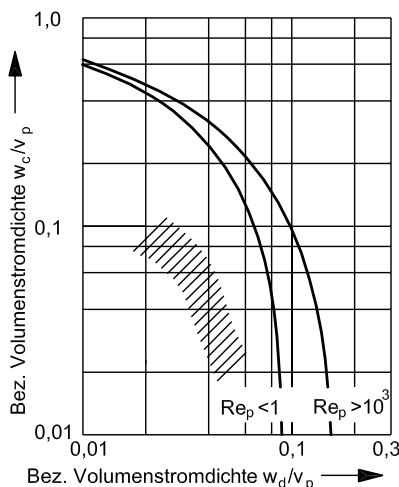


Abb. 5.4-7: Flutpunkt von gerührten Kolonnen nach (Mersmann 1980). Die Leerrohrgeschwindigkeiten w_d und w_c sind auf den freien Querschnitt der Statorringe bezogen.

sehr kleine ($Re_p \leq 1$) und sehr große ($Re_p \geq 10^3$) Tropfen. Der Bereich, in dem die Messwerte liegen, ist jeweils durch eine Schraffur gekennzeichnet. Bei den meisten Extraktorbauarten ergibt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei Füllkörperkolonnen und pulsierten Siebbodenkolonnen werden jedoch zum Teil größere Durchsätze beobachtet als berechnet. Mersmann erklärt diese Diskrepanzen durch Koaleszenzvorgänge, die in den Korrelationen für die Tropfengröße nicht berücksichtigt sind. In neueren Untersuchun-

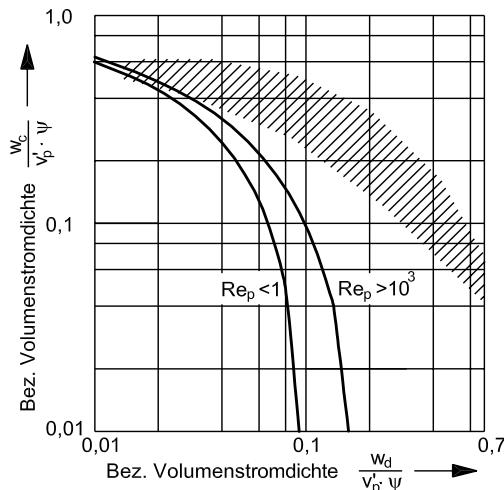


Abb. 5.4-8: Flutpunkt von pulsierten und unpulsierten Packungskolonnen nach (Mersmann 1980).

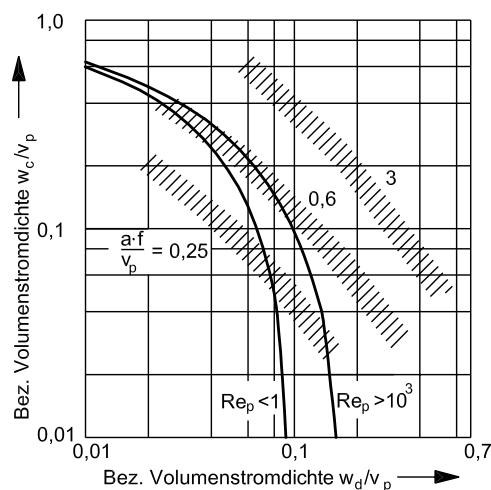


Abb. 5.4-9: Flutpunkt von pulsierten Siebbodenkolonnen nach (Mersmann 1980). Die Messwerte zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Pulsationsintensität $a \cdot f$.

gen hat (Garthe 2004) gezeigt, dass für deformierte fluide Partikel (Tropfen) der Schwarmexponent m kleinere Werte als für starre Partikel annehmen kann. Damit können die Abweichungen in Abb. 5.4-8 und Abb. 5.4-9 erklärt werden.

5.4.2 Stoffübergang in Extraktraktionsapparaten

Ausgangspunkt für die Berechnung der Trennwirkung von Extraktionskolonnen ist folgende Basisgleichung für den Stofftransport über Phasengrenzen:

$$\dot{M} = \rho_d \cdot \beta_{od} \cdot A \cdot (y - y^*). \quad (5.4-10)$$

Der übertragene Stoffstrom \dot{M} ist demnach proportional dem Produkt aus dem massenbezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten ($\rho_d \cdot \beta_{od}$), aus der Phasengrenzfläche A und aus der treibenden Konzentrationsdifferenz ($y - y^*$). Alle drei Terme dieser zunächst sehr einfach erscheinenden Gleichung sind problembehaftet.

Stoffdurchgangskoeffizient

Der Overall-Stoffdurchgangskoeffizient β_{od} setzt sich aus den Stoffübergangskoeffizienten der dispersen und der kontinuierlichen Phase, β_d und β_c , wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{\rho_d \cdot \beta_{od}} = \frac{1}{\rho_d \cdot \beta_d} + \frac{k}{\rho_c \cdot \beta_c} \quad \text{mit } k = dy^*/dx. \quad (5.4-11)$$

Hierin ist k die Steigung der Gleichgewichtslinie. In obiger Gleichung ist der gesamte Stoffübergangswiderstand formal in die Tropfenphase gelegt. Dies ist sinnvoll, weil bei der Extraktion der Hauptwiderstand für den Stoffübergang meist in den Tropfen liegt. Die Stoffübergangskoeffizienten β_c und β_d unterscheiden sich typischerweise um bis zu einer Zehnerpotenz. Für Testgemische (z. B. Toluol/Aceton/Wasser, Butylacetat/Aceton/Wasser) werden für den Stoffdurchgangskoeffizienten β_{od} Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-4} m/s gefunden (Wagner 1999).

Für den Stoffübergangskoeffizienten β_c in der kontinuierlichen Phase existiert eine Reihe von empirischen Korrelationen, die meist folgende Struktur haben:

$$Sh_c \equiv \frac{\beta_c \cdot d_p}{D_c} = 2 + C \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{mit } C = 0,6 \text{ bis } 1,1. \quad (5.4-12)$$

Diese Gleichung ist für starre Kugeln gut verifiziert und kann mit hinreichender Genauigkeit auch auf umströmte Tropfen angewendet werden.

Problematischer gestaltet sich die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β_d in der dispersen Phase, da hier ein instationärer Stofftransport vorliegt. Für starre Kugeln hat (Newman 1931) die internen Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Zeit berechnet. Für kurze Kontaktzeiten lässt sich folgende Näherungsgleichung für den Stoffübergangskoeffizienten β_d angeben (Mersmann 1986):

$$Sh_d \equiv \frac{\beta_d \cdot d_p}{D_d} = \frac{4}{\sqrt{\pi \cdot Fo_d}} \quad \text{mit} \quad Fo_d = 4 \cdot D_d \cdot t / d_p^2 \quad \text{für} \quad Fo_d \leq 0,03. \quad (5.4-13)$$

Bei Tropfen ergeben sich wegen der internen Zirkulation zum Teil gravierende Abweichungen vom Verhalten starrer Kugeln. Dies versucht man durch den Faktor E zu erfassen, der die Verbesserung der molekularen Diffusion auf Grund der überlagerten Zirkulationsströmung angibt, also $D_{eff} = E \cdot D$. Damit erhält obige Gleichung die Form:

$$Sh_d \equiv \frac{\beta_d \cdot d_p}{D_d} = 4 \cdot \sqrt{\frac{E}{\pi \cdot Fo_d}} \quad \text{mit} \quad Fo_d = 4 \cdot D_d \cdot t / d_p^2. \quad (5.4-14)$$

Oft wird ein Wert von $E = 2,5$ genannt. Mehrere Autoren, z. B. (Kronig u. Brink 1950, Angelo et al. 1966, Olander 1966, Clift et al. 1978, Steiner 1986), geben empirische Korrelationen an, die meist nur in einem engen Bereich durch Messdaten abgesichert sind. Brauer (1978) hat für fluide Partikel eine zusätzliche Abhängigkeit vom Term $Re_c \cdot Sc_c / (1 + \eta_d / \eta_c)$ gefunden, der zu einer Verbesserung des Stoffübergangs um bis zu etwa 60% gegenüber starren Kugeln führen kann (siehe auch Abschnitt 3.3.3.3). Für lange Kontaktzeiten $Fo_d > 0,1$ gibt er folgendes Grenzgesetz an, das sowohl für starre als auch für fluide Partikel gilt:

$$Sh_d \equiv \frac{\beta_d \cdot d_p}{D_d} = \frac{2}{3 \cdot Fo_d} \quad \text{mit} \quad Fo_d = 4 \cdot D_d \cdot t / d_p^2. \quad (5.4-15)$$

Entscheidend ist die Verwendung der richtigen Kontaktzeit t für den instationären Stofftransport im Tropfen. Bei pulsierten Siebbodenkolonnen ist dies die Verweilzeit der Dispersphase zwischen zwei Böden. Bei gerührten Kolonnen ist die Verweilzeit in einer Rührzelle einzusetzen. Problematisch ist die Anwendung der obigen Gleichungen auf Packungskolonnen. Oft verwendet wird hier die Beziehung von (Handlos u. Baron 1957), die für oszillierende Tropfen entwickelt wurde:

$$\beta_d = 0,00375 \cdot v_p \cdot \frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d}. \quad (5.4-16)$$

Diese Beziehung enthält überraschenderweise weder den Diffusionskoeffizienten noch die Kontaktzeit. Dies wird mit einer ausgeprägten internen Zirkulation der Flüssigkeit begründet, die den Stofftransport dominiert.

Die angeführten Berechnungsgleichungen geben nur näherungsweise die Größenordnung der Stoffübergangskoeffizienten an, da viele Einflussgrößen, wie z. B. die Form der Kolonneneinbauten, die Art und Intensität des Energieeintrags, die Aus-

wirkungen benachbarter Tropfen und die Tropfengrößenverteilung, nicht berücksichtigt werden (Blaß et al. 1985).

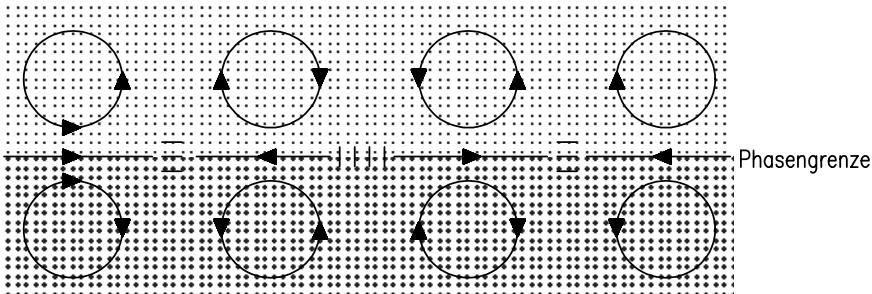


Abb. 5.4-10: Ausbildung von Rollzellen durch Grenzflächenkonvektionen (= Bereiche mit großer Grenzflächenspannung, III Bereiche mit kleiner Grenzflächenspannung).

In der Praxis ist der Stoffdurchgangskoeffizient β_{od} oftmals wesentlich größer als mit obigen Beziehungen berechnet und überdies stark konzentrationsabhängig. Dies ist auf Grenzflächenkonvektionen (sog. Marangonikonvektionen) zurückzuführen, die durch den Stoffübergang selbst hervorgerufen werden.

Aufgrund des Stoffübergangs entstehen in der Phasengrenze lokale Konzentrationsunterschiede, die wiederum unterschiedliche Werte der Grenzflächenspannung zur Folge haben. Bereiche mit hoher Grenzflächenspannung ziehen somit Flüssigkeit aus der Umgebung an, wie die Abb. 5.4-10 zeigt. Die dadurch ausgelösten Bewegungen in der Phasengrenze übertragen sich durch Reibung auf die benachbarten Bereiche und intensivieren so den Stoffübergang, was wiederum verstärkte

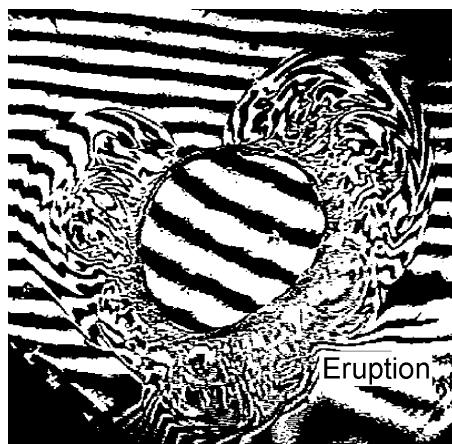


Abb. 5.4-11: Eruptionsartige Grenzflächenkonvektionen, die durch den Stoffübergang über die Phasengrenze bewirkt werden.

Grenzflächenkonvektionen zur Folge hat. Dabei können sich in beiden Phasen im grenzflächennahen Bereich intensive Bewegungen ausbilden, die oftmals geordnete Strukturen (z. B. Rollzellen) annehmen. Die Abb. 5.4-11 zeigt eine interferometrische Aufnahme von (Wolf 1999), die sogar eruptionsartige Grenzflächenbewegungen erkennen lässt. Derartige intensive Grenzflächenbewegungen können den Stoffübergangskoeffizienten sehr stark verbessern, sind aber kaum vorhersehbar.

Phasengrenzfläche

Die Phasengrenzfläche A , die für den Stoffübergang zur Verfügung steht, kann für den Fall des Tropfenregimes mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A = V \cdot a \quad \text{mit} \quad a = 6 \cdot \varepsilon_d / d_p. \quad (5.4-17)$$

Hierin stellen V das Volumen der Stoffübergangszone im Extrator und a die volumetrische Phasengrenzfläche dar. Der Hold-up ε_d an disperter Phase kann nach Vorgabe des Durchsatzes an disperter und kontinuierlicher Phase aus der *Gleichung* (5.4-9) berechnet werden. Problematisch ist dabei die Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers d_p . Dieser kann im Grundsatz mit den im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Korrelationen berechnet werden, in die die Stoffwerte des Systems und einige Betriebsparameter, wie z. B. Rührerdrehzahl oder Pulsationsintensität, eingehen. Allerdings können diese empirischen Korrelationen nur mit großen Unsicherheiten auf andere Stoffsysteme und veränderte Betriebsbedingungen übertragen werden. Typischerweise liegen die Werte der volumetrischen Phasengrenzfläche a im Bereich von etwa 200 bis 500 1/m.

Einer der wesentlichen Gründe für die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Phasengrenzfläche für den Stoffübergang sind die dabei stets auftretenden Marangonikonvektionen, die die Koaleszenz von Tropfen hemmen oder fördern können. In Abb. 5.4-12 ist die Situation für zwei unterschiedliche Richtungen des Stofftransportes (in den Tropfen hinein bzw. aus dem Tropfen heraus) dargestellt (Blaß 1992).

Erfolgt der Stoffübergang aus den Tropfen in die kontinuierliche Phase, so reichert sich im Spalt zwischen eng benachbarten Tropfen die Übergangskomponente an. Im Allgemeinen hat bei hohen Konzentrationen der Übergangskomponente die Grenzflächenspannung einen niedrigen Wert (z. B. Abb. 5.1-2). Im Bereich zwischen zwei Tropfen liegt somit eine niedrigere Grenzflächenspannung vor als in der Umgebung. Dies führt zu Marangonikonvektionen der Art, dass Flüssigkeit aus dem Spalt zwischen zwei Tropfen herausgezogen wird. Die beiden Tropfen nähern sich einander noch mehr an und können schließlich zu einem größeren Tropfen

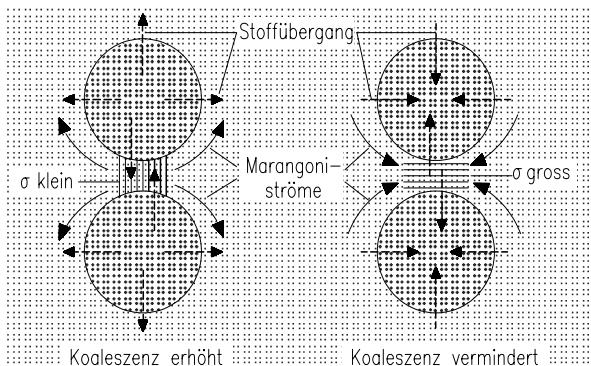


Abb. 5.4-12: Grenzflächenkonvektionen bei unterschiedlicher Richtung des Stoffübergangs.

Koaleszieren. Die in der Stoffübergangszone unerwünschte Tropfenkoaleszenz wird durch den Stoffübergang begünstigt.

Erfolgt dagegen der Stoffübergang aus der kontinuierlichen Phase in die Tropfen, so verarmt die Flüssigkeit zwischen benachbarten Tropfen an Übergangskomponente, mit der Folge, dass im Spalt zwischen eng benachbarten Tropfen die Grenzflächenspannung ansteigt. Dies induziert eine Grenzflächenbewegung der Art, dass aus der Umgebung Flüssigkeit in den Spalt zwischen zwei Tropfen hineingezogen wird. Dadurch driften die Tropfen auseinander, so dass die Koaleszenz behindert wird. Die Tropfenkoaleszenz wird also in diesem Fall durch den Stoffübergang unterdrückt.

Die hier geschilderten Mechanismen sind keine akademischen Spitzfindigkeiten, die eventuell nur mit großem Aufwand im Labor sichtbar gemacht werden können. Es handelt sich vielmehr um absolut dominierende Vorgänge für den Betrieb von Extraktoren. Bei Koaleszenz fördernder Stoffübergangsrichtung (aus den Tropfen in die kontinuierliche Phase) gelingt es in der Regel nicht, im Apparat eine hinreichend große Phasengrenzfläche aufrecht zu erhalten, da die Tropfen in der Stoffübergangszone sehr schnell koaleszieren. Die Trennwirkung sinkt daher sehr stark ab. Daher sollte diese Betriebsweise vermieden werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

Die Marangonikonvektion ist ein sehr wichtiger Vorgang der Solventextraktion. Ihre Auswirkungen sind zweifach. Sie kann einerseits die Stoffübergangskoeffizienten signifikant verbessern, sie kann jedoch auch andererseits die Stoffaustauschfläche drastisch reduzieren. Welcher Mechanismus in einem konkreten Fall überwiegt, kann oft nur sehr schwer vorhergesagt werden.

Treibende Konzentrationsdifferenz

Die Bestimmung der treibenden Konzentrationsdifferenz ($y - y^*$) in Extraktionsapparaten ist relativ schwierig, weil in Extraktionskolonnen keine reiner Gegenstrom der beiden Phasen vorliegt. Hierin unterscheiden sich Flüssig/flüssig-Kolonnen ganz wesentlich von Gas/flüssig-Kolonnen. Wegen der geringen Dichtedifferenz zwischen den beiden flüssigen Phasen kommt es zu einer signifikanten axialen Rückvermischung, wodurch die Konzentrationsunterschiede längs der Kolonne vermindert werden. Diese unerwünschte und für die Trennung nachteilige axiale Rückvermischung findet sowohl in der dispersen Phase als auch in der kontinuierlichen Phase statt. Allerdings ist sie in der dispersen Phase meist deutlich stärker ausgeprägt.

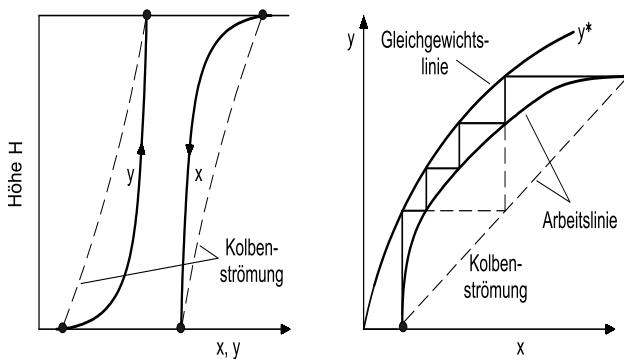


Abb. 5.4-13: Kolonneninterne Konzentrationsprofile und Trennstufenzahl (- - ohne axiale Rückvermischung, — mit axialer Rückvermischung).

Die Auswirkungen der axialen Rückvermischung auf die Trennleistung einer Kolonne sind in Abb. 5.4-13 qualitativ erläutert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass in einem Experiment die Ein- und Austrittskonzentrationen in beiden Phasen bestimmt wurden. Bei Annahme einer Kolbenströmung, die mangels besseren Wissens bei der Versuchsauswertung stets getroffen wird, ergeben sich über die Kolonnenhöhe die gestrichelt gezeichneten Konzentrationsprofile. Mittels einer Stoffbilanz kann in gewohnter Weise die Arbeitslinie im y/x -Diagramm bestimmt werden. Der Treppenzug zwischen der gestrichelt gezeichneten Arbeitslinie und der Gleichgewichtsline liefert die Trennwirkung der Kolonne in Form von Gleichgewichtsstufen (bzw. Übergangseinheiten).

Hierbei handelt es sich jedoch um scheinbare Gleichgewichtsstufen. Durch die axiale Rückvermischung in beiden Phasen verändern sich die kolonneninternen Konzentrationsprofile sehr stark. Insbesondere am Eintritt in die Kolonne kommt es in jeder Phase zu einer fast sprungförmigen Konzentrationsänderung. Dadurch werden innerhalb der Kolonne die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden

Phasen deutlich vermindert. Im Arbeitsdiagramm wirkt sich dies so aus, dass die Arbeitslinie stark gekrümmmt ist und sehr viel näher an der Gleichgewichtskurve liegt, mit der Folge, dass die Zahl der wahren Trennstufen in der Kolonne sehr viel größer ist. Die Kolonne erbringt somit in Wirklichkeit eine sehr viel höhere Trennleistung. Diese Trennleistung ist jedoch technisch nicht nutzbar, da die axiale Rückvermischung die Triebkraft reduziert.

Die axiale Rückvermischung kann mit Hilfe des Dispersionsmodells theoretisch erfasst werden (z. B. Miyauchi und Vermeulen 1963). Dabei wird der Rückvermischungsstrom in Analogie zur Diffusion formuliert. Der Dispersionskoeffizient D_{ax} ist jedoch um Größenordnungen größer als der molekulare Diffusionskoeffizient. Der Grad der axialen Rückvermischung kann in jeder Phase durch die Bodensteinzahl Bo ausgedrückt werden:

$$Bo_c = \frac{w_c \cdot H}{(1 - \varepsilon_d) \cdot D_{ax,c}} \quad \text{und} \quad Bo_d = \frac{w_d \cdot H}{\varepsilon_d \cdot D_{ax,d}}. \quad (5.4-18)$$

Problematisch ist die Bestimmung der Dispersionskoeffizienten. Hierzu sind einige empirische Korrelationen bekannt. So teilen (Godfrey et al. 1988) folgende Beziehung für den Dispersionskoeffizienten der kontinuierlichen Phase von pulsierten Siebbodenkolonnen mit:

$$D_{ax,c} = 4,71 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{a^{1,22} \cdot f^{0,78} \cdot H_B^{0,57}}{\eta_c^{1,19} \cdot d^{0,17} \cdot D_K^{0,08}} \cdot \left(1 + \frac{w_c}{2 \cdot a \cdot f}\right). \quad (5.4-19)$$

Typischerweise liegen die Werte für $D_{ax,c}$ im Bereich von $10^{-4} m^2/s$ bis $10^{-3} m^2/s$. Vergleichbare Angaben für die disperse Phase sind in der Literatur sehr selten bzw. fehlen gänzlich. Meist ist der Grad der axialen Rückvermischung in der dispersen Phase deutlich höher. Näherungsweise gilt:

$$D_{ax,d} \approx (2 \div 4) \cdot D_{ax,c}. \quad (5.4-20)$$

Die exakte Berechnung des Stoffübergangs in Extraktoren unter Berücksichtigung der axialen Rückvermischung ist sehr schwierig. In der Praxis behilft man sich oft dadurch, dass man beim Konzept der Übergangseinheiten eine zusätzliche Höhe HDU für die Dispersion berücksichtigt. Für den Fall, dass Arbeitslinie und Gleichgewichtskurve annähernd parallel verlaufen, gilt:

$$HDU = \frac{\varepsilon_d \cdot D_{ax,d}}{w_d} + \frac{(1 - \varepsilon_d) \cdot D_{ax,c}}{w_c}. \quad (5.4-21)$$

Für die erforderliche Bauhöhe H zur Realisierung der gewünschten Trennwirkung NTU gilt dann:

$$H = (HTU + HDU) \cdot NTU \quad (5.4-22)$$

Hierin kennzeichnet HTU die wahre Höhe einer Übergangseinheit, wie sie eine rückvermischungsfreie Kolonne leisten würde.

Formelzeichen

A	m^2	Phasengrenzfläche
a	m	Amplitude
a	$1/m$	volumenbezogene Grenzfläche
B		Inhaltsstoff
D, D_{eff}	m^2/s	Diffusionskoeffizient, effektiver Diffusionskoeffizient
D_{ax}	m^2/s	axialer Dispersionskoeffizient
d_p, d_h, d	m	Tropfen-, Loch-, Rührerdurchmesser
E	kg	Extrakt
E		Beschleunigungsfaktor $E \equiv D_{eff}/D$
\dot{E}	kg/s	Extraktstrom
F	kg	Feed
\dot{F}	kg/s	Feedstrom
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H	m	Höhe
h	m	Kolonnenhöhe
HDU	m	Dispersionshöhe
HTU	m	Höhe einer Übergangseinheit
k		Steigung der Gleichgewichtskurve
L		Lösungsmittel
M, \dot{M}	$kg, kg/s$	Mischung, Mischungsstrom
\dot{M}	kg/s	Massenstrom
m		Schwarmexponent
NTU		Zahl der Übergangseinheiten
n		Zahl der Gleichgewichtsstufen,
n	$1/s$	Drehzahl
R	kg	Raffinat
\dot{R}	kg/s	Raffinatstrom

S		Trägerstoff (fest)
T		Trägerstoff (flüssig)
t	s	Zeit
V	m^3	Volumen
v_p, v_p'	m/s	Endgeschwindigkeit von Tropfen
w	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
x		Massenanteil im Raffinat
y		Massenanteil im Extrakt

Griechische Symbole

β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
β_{od}	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient
ε_d		Volumenanteil der dispersen Phase
η	$kg/(m \cdot s)$	Viskosität
ξ		Widerstandsbeiwert
π		Pol
π		Kreiskonstante
π		dimensionslose Kennzahl
ρ	kg/m^3	Dichte
$\Delta\rho$	kg/m^3	Dichtedifferenz
σ	kg/s^2	Grenzflächenspannung
φ		rel. freier Querschnitt (von Siebböden)
ψ		rel. freies Volumen (in Packungen)

Dimensionslose Kennzahlen

Bo		Bodensteinzahl $Bo = w \cdot H / D_{ax}$
Fo		Fourierzahl $Fo = 4 \cdot D \cdot t / d^2$
Re		Reynoldszahl $Re = v \cdot d \cdot \rho / \eta$
Sc		Schmidtzahl $Sc = \eta / (\rho \cdot D)$
Sh		Sherwoodzahl $Sh = \beta \cdot d / D$

6 Verdampfen und Kondensieren

Wird eine Flüssigkeit durch Wärmezufuhr erwärmt, steigt die Temperatur bis zur Siedetemperatur, bei welcher der Verdampfungsvorgang einsetzt. Der Dampfdruck hat dann den Systemdruck erreicht. Handelt es sich bei der zu verdampfenden Flüssigkeit um ein Gemisch, kann der entstehende Dampf alle Komponenten oder nur einige oder im Extremfall nur eine Komponente enthalten. Wird eine wässrige Lösung eines anorganischen Salzes verdampft, welches einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, besteht der Dampf aus nahezu reinem Wasserdampf. (Allerdings können vom Dampf kleine Flüssigkeitströpfchen und damit auch kleine Salzmengen mitgerissen werden.) Handelt es sich um ein Gemisch, bei welchem die einzelnen Komponenten etwa den gleichen Dampfdruck besitzen, wird der Dampf auch alle Komponenten enthalten.

Die Abb. 6.0-1 zeigt ein einfaches Schema eines einstufigen, kontinuierlich betriebenen Verdampfers mit einem dahinter angeordneten Kondensator. Die Dünnlösung \dot{L}_0 strömt in den Verdampfer, wobei der Dampfstrom \dot{G}_1 durch Zufuhr von Wärme erzeugt wird. Dieser Dampf wird im Kondensator verflüssigt. Der Strom der konzentrierten Lösung oder Dicklösung verlässt den Verdampfer. Das Heizregister überträgt den Wärmestrom \dot{Q} , der den Dampfstrom \dot{G}_1 erzeugt.

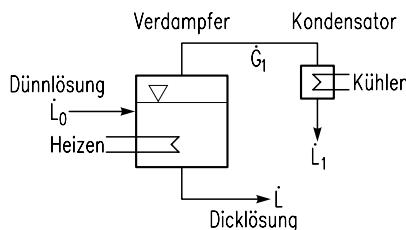


Abb. 6.0-1: Einstufiger, kontinuierlich betriebener Verdampfer mit Kondensator.

Bevor die Fragen der Konzentrationsänderung der Lösung, der erforderlichen Heizenergie und Heizflächen sowie Schaltung von Verdampfern besprochen werden, sollen einige Bauarten vorgestellt werden (hierzu siehe Literaturverzeichnis im Anhang zu diesem Kapitel).

6.1 Verdampferbauarten

Bei günstigem Phasengleichgewicht ist das Verdampfen ein einfaches Grundverfahren. Trotz dieses Sachverhaltes gibt es eine große Vielzahl von Verdampferbauarten, die jedoch mit Rücksicht auf die Stoffvielfalt ihre Berechtigung haben.

Eine Auswahl von Verdampfern ist in den Abb. 6.1-1 bis Abb. 6.1-7 skizziert. Einmal strebt man möglichst große Wärmeübergangskoeffizienten α an, um mit kleinen Heizflächen, d. h. geringen Apparatekosten auszukommen. Zum anderen müssen unerwünschte stoffspezifische Begleitvorgänge des Verdampfens durch eine geeignete Wahl der Konstruktion und der Betriebsweise verhindert werden. Hierzu zählen das Austragen von Flüssigkeitströpfchen mit dem Brüden, das Verkrusten und Verschmutzen der Heizflächen und das Zersetzen von Komponenten des siedenden Gemisches. Insbesondere hochmolekulare organische Stoffe neigen zur Zersetzung, die mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit ansteigt. Als Gegenmaßnahme wählt man oft den Betrieb unter Vakuum. Zum anderen kommt es darauf an, die Verweilzeit $\tau = V_L / \dot{V}_L$ kurz zu wählen, d. h. bei vorgegebenem Volumenstrom \dot{V}_L der Flüssigkeit einen Verdampfer mit kleinem Flüssigkeitsvolumen V_L zu bauen.

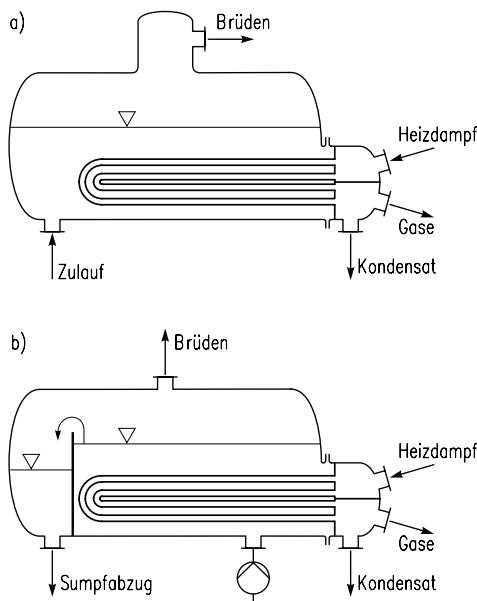


Abb. 6.1-1: Verdampfer mit liegendem Rohrbündel; a) Blase b) Aufkocher.

Sind diese Gesichtspunkte nicht maßgebend, kommen die Verdampferblase oder der Aufkocher (s. Abb. 6.1-1) als konstruktiv einfache Lösungen in Betracht. Die Abb. 6.1-1 (Bild a) zeigt eine Verdampferblase, die sich zur vollständigen Verdampfung des Zulaufs eignet. Der Aufkocher (Bild b) dient zur Aufkonzentrierung und wird kontinuierlich betrieben. Durch die Rohre strömt das Heizmedium. Meistens handelt es sich dabei um kondensierenden Wasserdampf. Als Wärmeträger werden auch organische Flüssigkeiten oder Salzschrmelzen verwendet. Schließlich können diese Verdampfer auch mit heißen Rauchgasen beheizt werden. Eine elektrische Beheizung kommt nur für Sonderfälle bei kleiner Heizleistung in Frage. Die Vorteile von Aufkochern sind ein großer Lastbereich, eine geringe Flüssigkeitshöhe, ein integrierter Brüdenraum und eine einfache Regelung. Ein verschmutztes Heizregister lässt sich zur Reinigung ausbauen. Aufkocher sind auch für das Verdampfen von Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes geeignet.

Die hier für Verdampferblase und Aufkocher exemplarisch genannten Heizmöglichkeiten sind prinzipiell auch für andere Bauarten anwendbar.

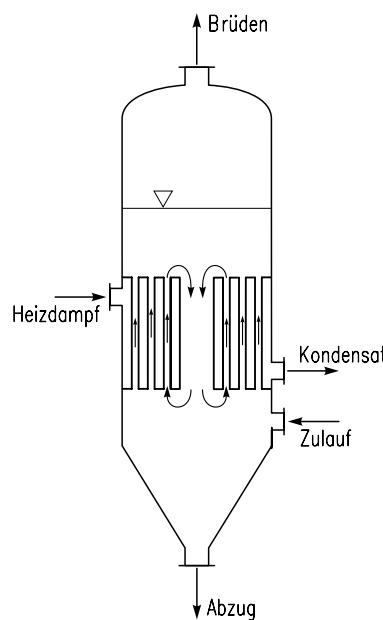


Abb. 6.1-2: Naturumlaufverdampfer mit weitem inneren Zirkulationsrohr.

Der Wärmeübergangskoeffizient steigt mit der Geschwindigkeit des strömenden Mediums an. Im Robert-Verdampfer Abb. 6.1-2 wird durch den Naturumlauf aufgrund einer Dichtedifferenz eine Zirkulation der Lösung ohne Förderorgan induziert. In engen Röhren verdampft die Lösung teilweise, der flüssig gebliebene

Anteil fließt durch das Fallrohr wieder nach unten zurück. Neigt die zu verdampfende Lösung zum Verkrusten, ist es sinnvoll, das Heizregister und das Abscheidegefäß, auch Ausdampfbehälter genannt, baulich zu trennen, s. Abb. 6.1-3. Die Reinigung des Rohrbündels ist hier wesentlich einfacher. Mit der Bauart nach Abb. 6.1-4, dem Vogelbusch-Verdampfer, wird gegenüber dem vorigen Typ der hydrostatische Druck am unteren Ende des Rohrbündels herabgesetzt. Dampfblasen bilden sich früher, dies begünstigt den Naturumlauf im Verdampfer. Außerdem ist der Unterschied der Siedetemperaturen oben und unten im Verdampfer geringer als bei Bauarten mit senkrechtem Heizregister.

Nachteilig bei Naturumlaufverdampfern sind der kleine Lastbereich und eine Mindesttemperaturdifferenz zum Einstellen des Umlaufs. Probleme können bei Vakumbetrieb und bei weitsiedenden Gemischen auftreten.

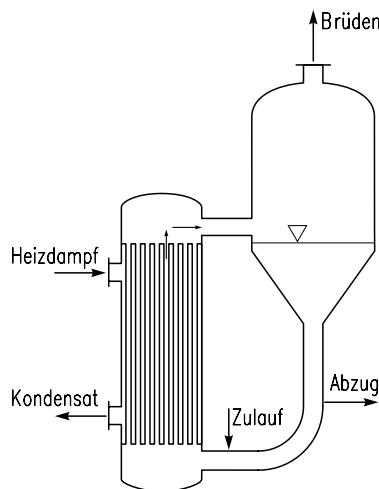


Abb. 6.1-3: Umlaufverdampfer, bei welchem Heizregister und Ausdampfbehälter getrennt sind.

Der produktseitige Wärmeübergang lässt sich steigern, wenn der Naturumlauf durch eine Pumpe unterstützt wird (s. Abb. 6.1-5), die das Produkt bei Siedetemperatur fördert. Bei gleicher zu übertragender Heizleistung können die Heizfläche von solchen Zwangsumlaufverdampfern verkleinert oder die Temperatur der Heizfläche gesenkt werden, um z. B. eine Produktschädigung zu reduzieren. Zwangsumlauf- und Zwangsumlauf-Entspannungsverdampfer sind für viskose und feststoffbeladene Flüssigkeiten geeignet. Sie zeichnen sich durch einen großen Lastbereich und ein stabiles Regelverhalten aus. Will man den Wärmeübergangskoeffizienten noch weiter verbessern und hydrostatische Druckunterschiede der Flüssigkeit vermeiden, bieten sich Fallfilmverdampfer gemäß Abb. 6.1-6 an. Hierbei werden

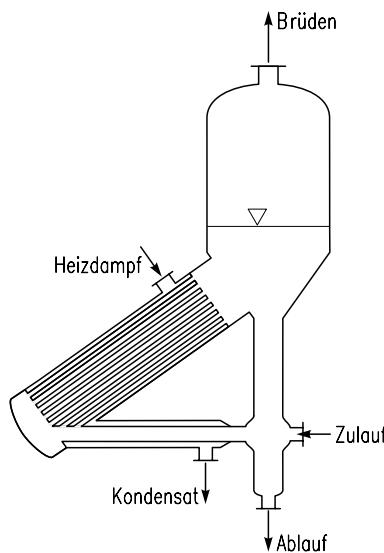


Abb. 6.1-4: Umlaufverdampfer mit schräg angeordnetem Heizregister (Typ „Vogelbusch“).

außen beheizte Rohre innen mit dem Produkt berieselt, so dass sich auf den Innenflächen der Rohre Rieselfilme ausbilden. Dampf und Flüssigkeit können sich dabei im Gleichstrom wie in Abb. 6.1-7, oder auch im Gegenstrom bewegen. Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, an allen Rohren einen gleichmäßigen, möglichst dünnen Film zu erzeugen, welcher nicht aufreißen soll. Dies lässt sich nicht immer erreichen, worüber u. a. Oberflächenspannungseffekte entscheiden. (Zuideweg und Harmens 1958; Ford und Missen 1968). Gleichstrom-Kletterfilmverdampfer sind für eine nahezu vollständige Verdampfung bei einmaligem Durchgang geeignet. Allerdings besteht bei hohen Abdampfraten eine große Verschmutzungsgefahr. Als Regelverdampfer sind sie ungeeignet.

Wenn in Rieselfilmverdampfern der Film instabil ist und aufreißt (Ford und Missen 1968), bieten sich Dünnschichtverdampfer an. Diese Apparate bestehen aus einem Rohr, in dem ein Wischersystem rotiert. Bei der Bauart nach Abb. 6.1-7 ist das Wischersystem starr, wobei die Wischer einen Abstand von 1 bis 2 mm von der Wand haben. Andere Dünnschichtverdampfer haben bewegliche Wischerblätter, die sich infolge der Zentrifugalkraft an den inneren Zylinder anlegen. Die Wischer sorgen für ein gleichmäßiges Verteilen des Filmes und für geringe Filmdicken, so dass die Wärmeübergangskoeffizienten außerordentlich hoch und die Rohrwandtemperaturen entsprechend niedrig sind. Außerdem ist mit Rücksicht auf die geringe Filmdicke die Verweilzeit der Flüssigkeit im Verdampfer sehr kurz. Dünnschichtverdampfer im Vakuumbetrieb eignen sich somit für extrem temperatur-

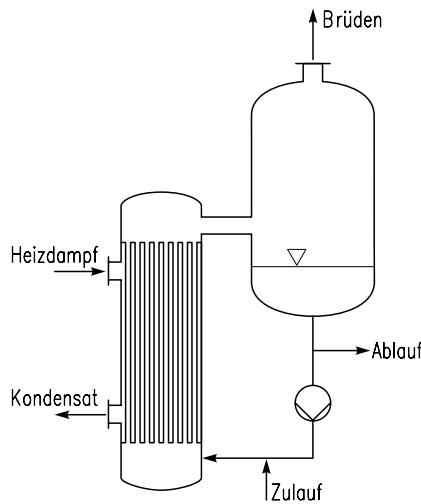


Abb. 6.1-5: Zwangsumlaufverdampfer mit getrenntem Abscheidegefäß.

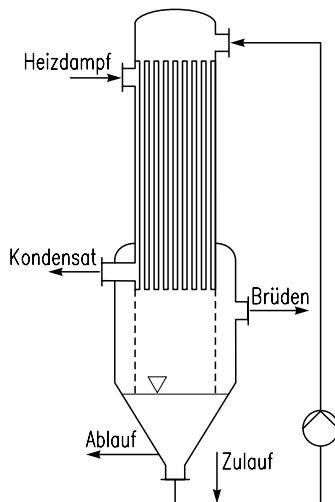


Abb. 6.1-6: Fallfilmverdampfer mit innen berieselten Rohren.

empfindliche Stoffe, sind jedoch andererseits aufwendig. Im Fallfilmverdampfer, insbesondere in Dünnschichtverdampfern, können Suspensionen eingedampft werden, wobei es durchaus gelingt, unten einen vollkommen trockenen Feststoff auszutragen. Allerdings sind in diesem Falle die Dosierprobleme der Suspension schwer zu lösen. Die Vorteile von Dünnschichtverdampfern sind ein großer Lastbe-

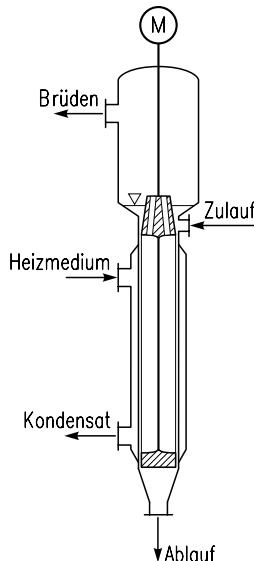


Abb. 6.1-7: Dünnschichtverdampfer mit starrem Wischersystem.

reich, ein geringer Druckverlust des Dampfes und ein Betrieb im Hochvakuum. Allerdings sind sie gegenüber Lastschwankungen empfindlich.

6.2 Vielstufenverdampfung

Aus der Wärmebilanz eines einstufigen Verdampfers ergibt sich die erforderliche Heizdampfmenge, um einen Dampfstrom \dot{G}_1 zu erzeugen. Es ist naheliegend zu fragen, ob die Energie dieser Brüden nicht ausgenützt werden kann. Die Vielstufenverdampfung bietet eine solche Möglichkeit. Wenn mehrere Verdampfer wie in den Abb. 6.2-1, 6.2-2 und 6.2-3 hintereinandergeschaltet werden, lassen sich die Heizdampfkosten je Masseneinheit verdampfter Brüden senken, denn der in einer beliebigen Stufe k erzeugte Dampf wird in der Stufe $k + 1$ kondensiert und damit der wesentliche Teil seiner Enthalpie, nämlich die latente Wärme, ausgenützt.

Bei einer n -stufigen Anlage verlässt nur der Strom \dot{G}_n die Anlage dampfförmig, so dass die in der ersten Stufe zugeführte Frischdampfmenge entsprechend klein sein kann. Der kleinstmögliche Dampfverbrauch lässt sich für einen idealen, nicht realisierbaren Prozess angeben. Dieser ideale Verdampfungsprozess möge unter folgenden Bedingungen betrieben werden:

- Der in die erste Stufe eintretende Heizdampf und die darin zuströmende Lösung sollen der gleiche Stoff sein (z. B. Wasser).
- Der Strom \dot{L}_0 möge im Siedezustand eintreten.
- Die Heizflächen des Verdampfers sollen unendlich groß sein, so dass beliebig kleine Temperaturdifferenzen genügen, um Wärme zu übertragen.
- Alle Temperaturen und Drücke sollen in allen Verdampfern gleich sein.
- Die Dampfströme der einzelnen Verdampfer mögen gleich groß sein.

Dann gilt für den spezifischen Dampfverbrauch mit $D = G_k$:

$$\frac{D}{L_0 - L_n} = \frac{D}{\sum_1^n G_k} = \frac{D}{n \cdot G_k} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\text{kg Heizdampf}}{\text{kg verdampfte Flüssigkeit}}. \quad (6.2-1)$$

Bei einer n -Stufigen Anlage beträgt der spezifische Dampfverbrauch $1/n$ kg Heizdampf pro kg verdampfte Flüssigkeit. Somit lässt sich durch eine entsprechend hohe Stufenzahl ein beliebig kleiner Dampfverbrauch erzielen.

Zwar sind in einer realen Verdampferanlage die oben aufgeführten Voraussetzungen nicht erfüllt, doch bleiben die Vorteile der Vielstufenanlage beträchtlich. In der Praxis lassen sich die in Tabelle 6.2-1 angegebenen Dampfverbräuche erreichen.

Tabelle 6.2-1: Spezifischer Dampfverbrauch.

Stufenzahl	1	2	3	4	5
$\frac{\text{kg Heizdampf}}{\text{kg verdampftes H}_2\text{O}}$	1,1	0,6	0,4	0,3	0,25

Man muss jedoch bedenken, dass mit zunehmender Stufenzahl die Anlagekosten steigen. Geht man davon aus, dass $(\Delta T)_{min}$ die kleinste Temperaturdifferenz (z. B. 10 K) angesichts wirtschaftlicher Heizflächen darstellt, ergibt sich für den Wärmestrom \dot{Q}_k der Verdampferstufe k mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten k :

$$\dot{Q}_k = k \cdot A_k \cdot (\Delta T)_{min} = \dot{G}_k \cdot r_L = \frac{(\dot{L}_0 - \dot{L}_n)}{n} \cdot r_L. \quad (6.2-2)$$

Hierin ist $r_L = q$ die Ausdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung. Dabei wird angenommen, dass in allen Stufen die gleiche Dampfmenge erzeugt wird. Die gesamte Heizfläche bei n Verdampfern beträgt dann

$$A = n \cdot A_k = \frac{(\dot{L}_0 - \dot{L}_n) \cdot r_L}{k \cdot (\Delta T)_{min}}. \quad (6.2-3)$$

Betreibt man keine Vielstufenanlage, sondern nur einen Verdampfer mit der Wärmeübertragungsfläche A' bei einem Temperaturgefälle von $\Delta T = n \cdot (\Delta T)_{min}$, so gilt

$$\dot{Q} = (\dot{L}_0 - \dot{L}_n) \cdot r_L = k \cdot A' \cdot n \cdot (\Delta T)_{min} \text{ oder} \quad (6.2-4)$$

$$A' = \frac{(\dot{L}_0 - \dot{L}_n) \cdot r_L}{k \cdot (\Delta T)_{min} \cdot n}. \quad (6.2-5)$$

Die Gesamtfläche A bei der Vielstufenverdampfung ist also n mal so groß wie im Falle eines einzelnen Verdampfers mit der Fläche A' bei gleichem Gesamttemperaturgefälle. Trägt man gemäß Abb. 6.2-4 die Investitionskosten abhängig von der Stufenzahl n auf, steigen diese mit der Größe n an. Dagegen sinken die Betriebskosten, wenn es sich im wesentlichen um Energiekosten handelt. Bei der wirtschaftlichsten Stufenzahl durchlaufen die Gesamtkosten ein Minimum.

Bei der Vielstufenanlage sind Parallel-, Gleich- und Gegenstromschaltung möglich, welche anhand der Abb. 6.2-1 bis 6.2-3 erläutert werden sollen. Die Verdampferstufen werden hier in Richtung des Lösungsstromes gezählt. Die niedrig konzentrierte Lösung \dot{L}_0 tritt jeweils in die erste Stufe ein, in welcher die Temperatur T_{L1} , der Druck p_1 und die Konzentration x_1 herrschen. Bei der Parallelschaltung wird die Lösung \dot{L}_0 auf die einzelnen Verdampferstufen aufgeteilt. Der Brüden aus der ersten Stufe kondensiert in der zweiten, derjenige aus der zweiten in der dritten. Zum Verständnis muss man sich daran erinnern, dass stets ein Temperaturunterschied ΔT_k zur Wärmeübertragung erforderlich ist und der entstehende Dampf im Falle einer Siedepunkterhöhung, s. Kap. 1 um den Betrag ΔT^0 überhitzt ist. So sinkt die Temperatur bei der Kondensation des Brüdendampfes aus der ersten Stufe um den Betrag ΔT_1^0 ab und kondensiert bei der Temperatur T_1^0 . Damit die Lösung in der zweiten Stufe mit der Konzentration x_2 bei der niedrigeren Temperatur $T_{L2} = T_1^0 - T_2$ siedet, muss der Druck in der zweiten Stufe kleiner als in der ersten sein. Die in die zweite Stufe eintretende Lösung muss deshalb entspannt werden. Somit sinkt der Druck von Stufe zu Stufe ab. Wenn die erste Stufe mit Überdruck betrieben wird, kann man es so einrichten, dass in der letzten Stufe Normaldruck herrscht. Arbeitet jedoch die erste Stufe bei Normaldruck, so existiert in den folgenden Stufen Vakuum. Das für die zweite Stufe Gesagte gilt sinngemäß für die dritte. Bei der Parallelschaltung sinken somit Temperatur und Druck mit zunehmender Stufenzahl ab. Die Konzentration hingegen muss zunehmen, weil die Lösung durch Ausdampfen von Lösungsmittel in den einzelnen Stufen immer konzentrierter wird.

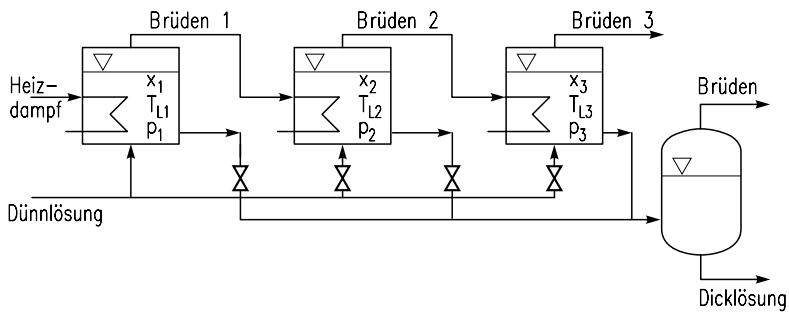


Abb. 6.2-1: Dreistufige Verdampferanlage bei Parallelschaltung.

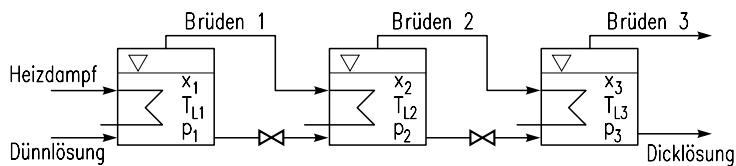


Abb. 6.2-2: Dreistufige Verdampferanlage bei Gleichstromschaltung.

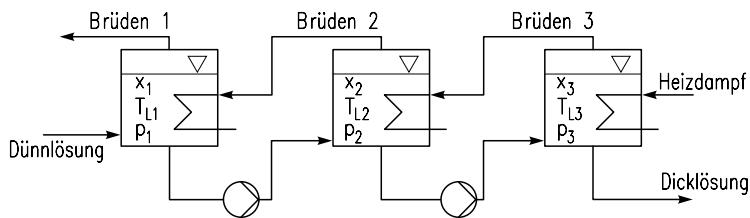


Abb. 6.2-3: Dreistufige Verdampferanlage bei Gegenstromschaltung.

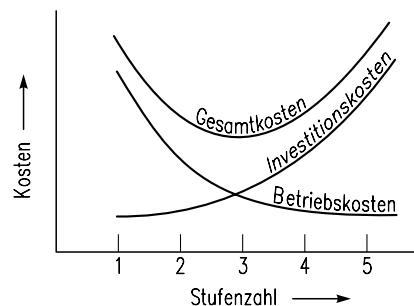


Abb. 6.2-4: Investitions-, Betriebs- sowie Gesamtkosten abhängig von der Stufenzahl.

Diese Ausführungen gelten auch für die Gleichstromschaltung, welche in Abb. 6.2-2 dargestellt ist. In diesem Falle tritt der ganze Lösungsstrom \dot{L}_0 in die erste Stufe ein. Der daraus austretende Lösungsstrom wird teilentspannt und in die zweite Stufe geleitet. Der Brüden der ersten Stufe dient zum Beheizen der zweiten. Lösung und Brüden durchwandern die Anlage in gleicher Richtung. Der Brüden aus der ersten Stufe wird in der zweiten kondensiert, wobei der Dampf sich zunächst um die Temperaturdifferenz der Überhitzung abkühlt. Auch in diesem Falle muss die Siedetemperatur der Lösung T_{L2} um den Betrag ΔT_2 niedriger sein als die Kondensationstemperatur T_1^0 des Brüdens, damit Wärme übertragen werden kann. Bei der Entspannung der Lösung entsteht eine gewisse Dampfmenge durch sog. Entspannungsverdampfung (Flash-Verdampfung). Dies hat zur Folge, dass die Temperatur der Lösung ein wenig absinkt.

In Abb. 6.2-3 ist die Gegenstromschaltung dargestellt. Hierbei wird der Brüden-dampf der dritten Stufe in der zweiten Stufe kondensiert, derjenige der zweiten in der ersten. Lösung und Dampf begegnen sich also im Gegenstrom. In diesem Falle ist erforderlich, dass der Brüdendampf aus der dritten Stufe bei einer höheren Temperatur als der Siedetemperatur der Lösung in der zweiten Stufe kondensiert. Dies ist nur möglich, wenn der Druck in der dritten Stufe entsprechend höher ist als in der zweiten. Deshalb muss die Lösung aus der zweiten Stufe mit Hilfe einer Pumpe auf den Druck p_3 in der dritten verdichtet werden. Ebenso ist zwischen der ersten und der zweiten Stufe eine Einrichtung zur Druckerhöhung erforderlich. Somit steigen im Gegensatz zur Parallel- und Gleichstromschaltung Temperatur und Druck mit zunehmender Stufenzahl an. Dies kann im Falle temperaturempfindlicher Stoffe nachteilig sein. Dagegen besteht bei der Parallel- und Gleichstromschaltung ein gewisser Nachteil darin, dass wegen der niedrigen Temperatur Stoffe auskristallisieren können oder die Viskosität stark ansteigt und damit die Wärme-übergangskoeffizienten absinken.

Bei n -stufigen Verdampferanlagen lassen sich der Heizdampfverbrauch \dot{D} sowie die von Stufe zu Stufe abnehmenden Lösungsmengen mit Hilfe von Enthalpiebilanzen um die erste bzw. um eine beliebige Stufe k ermitteln. Im Falle einer Gleichstromverdampferanlage gemäß Abb. 6.2-2 beträgt dann der Dampfverbrauch der ersten fremdbeheizten Stufe, wenn nur die Kondensationswärme r des Heizdampfes \dot{D} ausgenutzt wird:

$$\dot{D} = \frac{\dot{L}_0 \cdot (r_{L1} + c_{L1} \cdot T_{L1} - c_{L0} \cdot T_{L0}) - \dot{L}_1 \cdot r_{L1}}{r}. \quad (6.2-6)$$

r_{L1} ist die Ausdampfungswärme der Brüden, s. Kap. 1. Die Lösungsmenge L_k , welche aus der k -ten Stufe austritt, lässt sich wie folgt aufgrund einer Stoff- und Energiebilanz berechnen:

$$L_k = \frac{L_{k-1} \cdot (r_{L(k-1)} + r_{Lk} + c_{Lk} \cdot T_{Lk} - c_{L(k-1)} \cdot T_{L(k-1)}) - L_{k-2} \cdot r_{L(k-1)}}{r_{Lk}}. \quad (6.2-7)$$

Im Falle einer Gegenstromverdampferanlage gemäß Abb. 6.2-3 lauten die entsprechenden Beziehungen:

$$\dot{D} = \frac{\dot{L}_{k-1} \cdot (r_{Lk} + c_{Lk} \cdot T_{Lk} - c_{L(k-1)} \cdot T_{L(k-1)}) - \dot{L}_k \cdot r_{Lk}}{r} \quad (6.2-8)$$

$$\dot{L}_k = \frac{\dot{L}_{k+1} \cdot r_{L(k+1)} + \dot{L}_{k-1} \cdot (r_{Lk} + c_{Lk} \cdot T_{Lk} - c_{L(k-1)} \cdot T_{L(k-1)})}{r_{L(k+1)} + r_{Lk}}. \quad (6.2-9)$$

Ist die Stufenzahl der Anlage festgelegt, muss die Eindampfbreite $x_n - x_0$ auf die einzelnen Stufen aufgeteilt werden, um die Lösungsströme \dot{L}_k sowie die Brüden-dampfmenge $\dot{L}_{k-1} - \dot{L}_k$ zu ermitteln. Dabei kommt es darauf an, dass die in einer Stufe anfallende Energie gerade den Energiebedarf der nächsten Stufe deckt. Derartige Rechnungen lassen sich besonders einfach durchführen, wenn für das zu verdampfende Gemisch ein Enthalpie-Konzentrations-Diagramm vorliegt.

In Abb. 6.2-5 ist der Verdampfungsvorgang einer zweistufigen Gleichstromverdampfungsanlage in einem solchen Diagramm gezeigt. Hierbei wird unterstellt, dass der gelöste Stoff einen so niedrigen Dampfdruck besitzt, dass der entstehende Dampf nur aus dem reinen, leichter siedenden Lösungsmittel besteht. Die Enthalpie dieses Dampfes ist deshalb bei der Konzentration $x = 0$ eingetragen. Das Diagramm enthält drei Siededruckkurven. Diese Kurven geben an, bei welchem Systemdruck die Lösung verdampft. Die Enthalpie der Lösung bei diesem Druck hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. Das Abweichen einer Siededruckkurve gegenüber einer Isothermen mit zunehmender Konzentration wird durch die Dampfdruckerniedrigung verursacht. Die gestrichelten Isothermen verlaufen etwas steiler als die Isobaren, weil mit zunehmender Konzentration die Siedepunkterhöhung ansteigt.

Die Lösungsmenge \dot{L}_0 mit der Konzentration x_0 wird in der zweistufigen Anlage auf die Lösungsmenge \dot{L}_2 mit der Konzentration x_2 eingedampft, wobei der Druck von p_1 in der ersten Stufe auf den Druck p_2 in der zweiten sinkt. Die Flüssigkeit wird an den nach jeder Stufe befindlichen Ventilen entspannt. Die in der ersten Stufe erzeugte Brüden-dampfmenge $\dot{G}_1 = \dot{L}_0 - \dot{L}_1$ gibt im Wärmeaustauscher der zweiten Stufe ihre Überhitzungs- und Kondensationswärme ab.

Es wird unterstellt, dass der Lösungsstrom \dot{L}_0 unterkühlt ist und deshalb eine kleinere Enthalpie als diejenige beim Siededruck p_1 besitzt. Bezieht man die in der

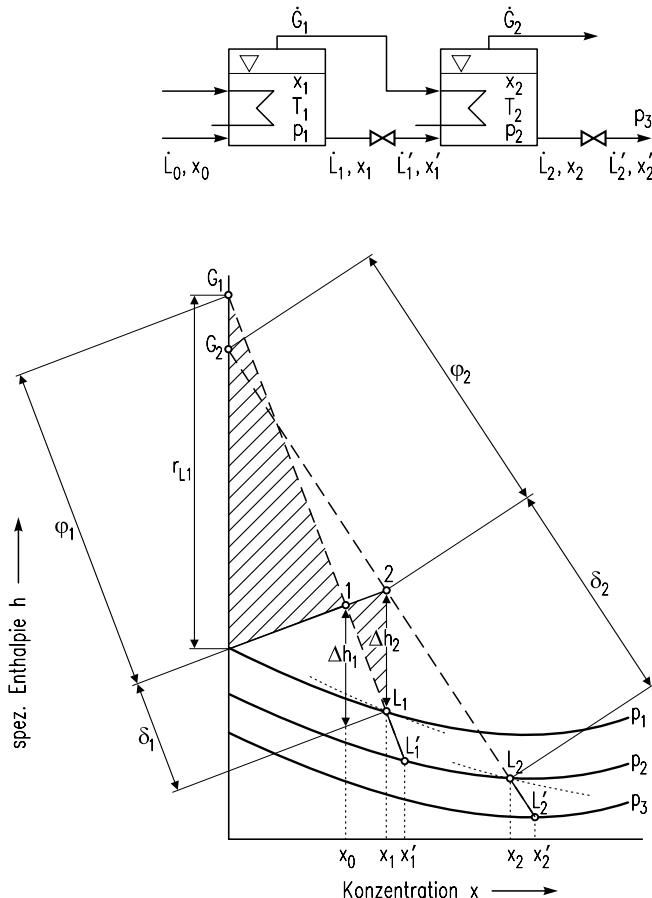


Abb. 6.2-5: Darstellung des Verdampfungsvorganges in einer zweistufigen Gleichstromverdampfungsanlage in einem Enthalpie-Konzentrations-Diagramm.

ersten und zweiten Stufe zugeführten Wärmeströme auf die jeweils eintretenden Lösungsströme, so erhält man folgende Definitionen:

$$\Delta h_1 = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{L}_0} \text{ und } \Delta h_2 = \frac{\dot{Q}_2}{\dot{L}_1}. \quad (6.2-10)$$

Die Enthalpie der Lösung \dot{L}_0 wird um die Enthal piedifferenz Δh_1 erhöht, so dass man vom Punkt L_0 zum Punkt 1 gelangt. An der Gesamt konzentration in der ersten Stufe hat sich dabei nichts geändert. Der Punkt 1 befindet sich jedoch erheblich oberhalb der Siededruckkurve p_1 und repräsentiert damit das Zweiphasensystem Dampf/Flüssigkeit. Er wird deshalb in die Dampfphase und in die flüssige Phase

der Lösung zerlegt, und zwar nach der Mischungsregel oder dem Hebelgesetz. Die Enthalpie der Dampfphase ergibt sich aus der Enthalpie des trocken gesättigten Dampfes und der Überhitzungswärme. Damit ist der Punkt G_1 berechenbar. Entsprechend der Mischungsregel muss der Punkt L_1 auf der Verlängerung von $\overline{G_1 L_1}$ beim Druck p_1 liegen. Unter Berücksichtigung der in das Diagramm eingezeichneten Strecken lautet das Hebelgesetz

$$\varphi_1 \cdot \dot{G}_1 = \delta_1 \cdot \dot{L}_1. \quad (6.2-11)$$

Die Verdampfungs- und Überhitzungswärme des Dampfes G_1 lassen sich nun als Wärmemenge \dot{Q}_2 im Wärmeaustauscher des zweiten Verdampfers ausnützen, also

$$\dot{Q}_2 = \dot{G}_1 \cdot r_{L1}. \quad (6.2-12)$$

Die Größe r_{L1} stellt hierin die früher beschriebene Ausdampfungswärme dar. Eine Kombination der letzten Gleichungen liefert schließlich die einfache Beziehung

$$\frac{\Delta h_2}{r_{L1}} = \frac{\delta_1}{\varphi_1}. \quad (6.2-13)$$

Der Sachverhalt dieser Gleichung lässt sich als Strahlensatz in das Enthalpie-Konzentrations-Diagramm eintragen. Die beiden schraffierten Dreiecke sind dann einander ähnlich.

Addiert man analog zu L_1 die Enthal piedifferenz Δh_2 , erhält man den Punkt 2. Auch dieser Punkt liegt im Zweiphasen- oder Nassdampfgebiet und muss wiederum in die reale Dampfphase G_2 bei $x = 0$ und in die reale flüssige Phase der Lösung L_2 beim Druck p_2 zerlegt werden. Damit liegt die Eindampfungsbreite von x_1 nach x_2 fest. Zwischen den Stufen wird der Lösungsstrom \dot{L}_1 vom Druck p_1 auf den Druck p_2 entspannt. Hierbei entsteht durch Entspannungsverdampfung eine gewisse Dampfmenge, welche sich annähernd ebenfalls durch den Punkt G_1 beschreiben lässt. Der Zustand der Lösung verändert sich von L_1 auf L'_1 , wobei ihre Konzentration von x_1 auf x'_1 ansteigt. Der Punkt L'_1 bei der Konzentration x'_1 befindet sich deshalb angenähert auf der Verlängerung der Geraden $\overline{G_1 L_1}$. Analog gilt für den Punkt L'_2 mit der Konzentration x'_2 , dass dieser auf der Geraden $\overline{G_2 L_2}$ liegt.

Im Falle einer dreistufigen Anlage gilt entsprechend

$$\frac{\Delta h_3}{r_{L2}} = \frac{\delta_2}{\varphi_2} \quad (6.2-14)$$

oder für die Stufe k

$$\frac{\Delta h_k}{r_{L(k-1)}} = \frac{\delta_{k-1}}{\varphi_{k-1}}. \quad (6.2-15)$$

Eine gewisse Schwierigkeit besteht nun darin, die Konzentrationen bei vorgegebener Stufenzahl „passend“ zu wählen. Denn die Eindampfbreiten der einzelnen Stufen lassen sich nur iterativ festlegen. Es ist zweckmäßig, bei der zeichnerischen Darstellung mit der Endkonzentration x_n zu beginnen.

6.3 Kondensatorbauarten

Ein- oder mehrkomponentige Dämpfe oder Dampf-Gas-Gemische werden mit dem Ziel abgekühlt, kondensierbare Komponenten zu verflüssigen. Dabei kann der Fall auftreten, dass sich im Kondensat je nach Mischungslücken zwei oder mehr flüssige Phasen bilden, die zunächst als Emulsion vorliegen und sich dann in den Kondensatoren nachgeschalteten Dekantern als Schichten ablagnern. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das Kondensat nur aus einer Phase besteht. Als Kondensatoren können Direkt- oder Oberflächenkondensatoren verwendet werden. Bei der Direktkondensation wird eine kalte Flüssigkeit in den Dampf eingespritzt, wobei Kühlflüssigkeit und Dampf häufig derselbe Stoff sind. Diese kostengünstige schnelle Abkühlung (Quenching) ist zwar apparativ einfach, aber nur Oberflächenkühler erlauben es, den Dampf unvermischt mit Kühlmittelflüssigkeit zu gewinnen. Als Oberflächenkondensatoren kommen auch Apparate in Betracht, welche als Rohrbündelaustauscher im Abschnitt „Verdampferbauarten“ bereits vorgestellt wurden. Häufig werden Verdampfer mit Dampf beheizt, der in oder an senkrechten oder waagerechten Rohren kondensiert. In der Abb. 6.3-1 sind Kondensatoren dargestellt, in welchen sich organische Dämpfe oder Dampf-Gas-Gemische mit Kühlwasser als Kühlmedium kondensieren lassen. Bei der Bauart a) wird der Dampf außen an waagerechten Rohren verflüssigt. Dagegen kondensiert der Dampf bei den Bauarten b) und c) innen in den Rohren, die außen von Kühlwasser umspült werden. Da die Rohre innen viel leichter zu reinigen sind als der Mantelraum um die Rohre, wird das Medium mit dem größeren Verschmutzungspotential durch die Rohre geleitet. Wichtig ist es, das Kühlwasser oder allgemein die Kühlflüssigkeit unten einzuleiten, um die Luft zu verdrängen mit dem Ziel, die gesamte Rohrfläche ohne Luftblasen zu umspülen. Bei der Bauart b) strömen Kondensat und Restbrüden im Gleichstrom von oben nach unten, während bei c) ein Gegenstrom dieser beiden Phasen vorliegt. Im Falle des Gegenstroms besteht die Gefahr eines Kondensatstaus bei einem großen Inertgasanteil im Dampf, wenn dieser von unten nach oben strömt. Inertgas muss aus dem Dampf-Kondensat-Raum entfernt werden, weil es sonst akkumuliert und den Wärmetübergang vermindert. Der Inertgasstutzen wird zweckmäßig an der kältesten Stelle angeordnet, also an der Oberseite,

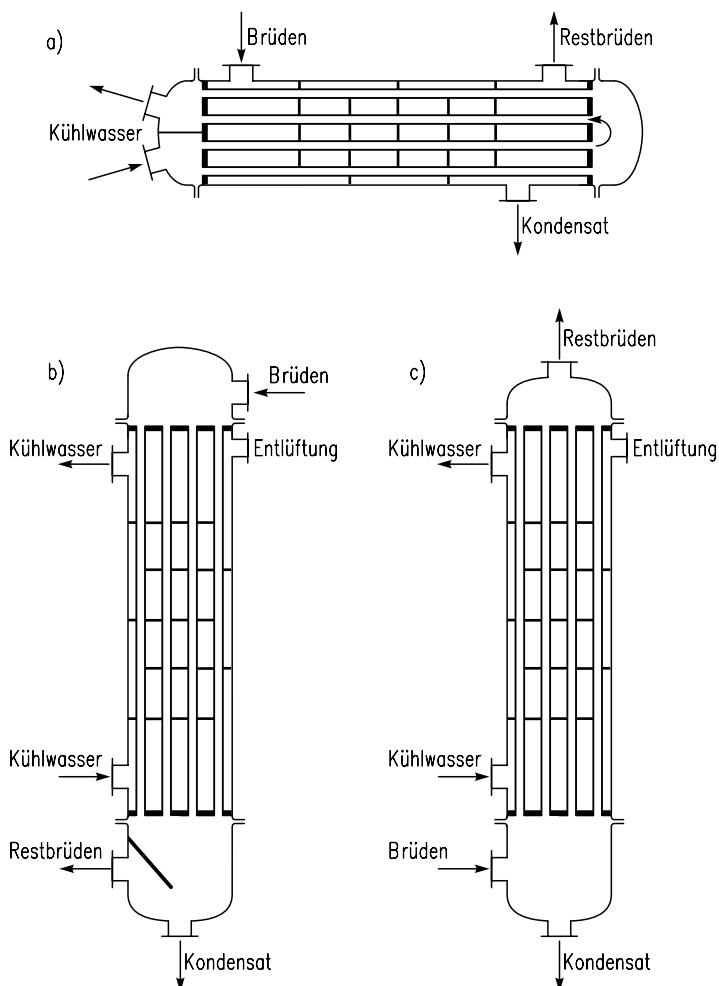


Abb. 6.3-1: Mit Kühlwasser als Kühlmedium betriebene Kondensatoren

- a) Kondensation außen an waagerechten Rohren;
 b) und c) Kondensation in senkrechten Rohren bei Gleich- bzw. Gegenstrom von Kondensat und Brüden.

wenn die Dichte des Gases kleiner als die des Dampfes ist. Als Kühlwasser kommen Brunnenwasser ($\approx 10^\circ\text{C}$) oder deutlich wärmeres Kühlurmwasser ($\approx 25^\circ\text{C}$) in Betracht. Im Falle leichtsiedender Komponenten im Dampf wird dem Kondensator ein mit Kühlsole betriebener Nachkondensator nachgeschaltet, um den Dampfanteil im inertgashaltigen Restbrüden zu reduzieren. Manche Betriebe verfügen über Kaltwassernetze ($\approx 5^\circ\text{C}$). Die Abb. 6.3-2 zeigt einen mit Kühlwasser betriebenen Kondensator, dessen Brüden in einen Solekühler geleitet werden, aus dem die Inertgase mittels einer Vakuumpumpe entfernt werden.

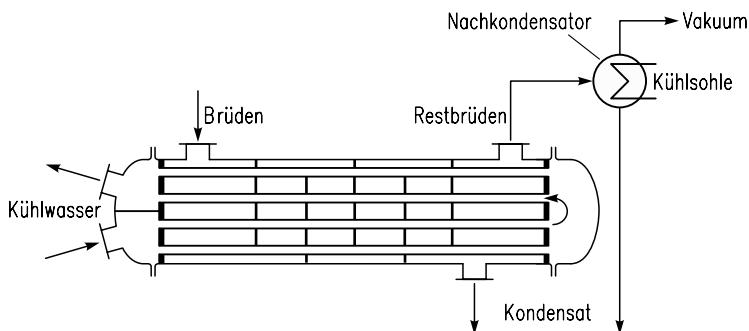


Abb. 6.3-2: Hintereinander geschaltete Kondensatoren.

Wasserknappheit zwingt immer häufiger zur Luftkühlung. In Abb. 6.3-3 ist ein luftgekühlter Kondensator dargestellt, bei welchem in den berippten Rohren der Dampf verflüssigt wird. Problematisch ist die Luftkühlung an heißen Sommertagen, so dass zusätzlich Solekühler installiert werden, aber auch Kühlurmwasser besitzt an feucht-warmen Tagen die höchste Temperatur im Jahr.

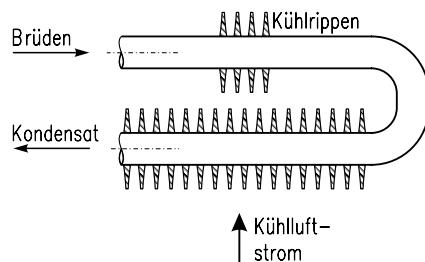


Abb. 6.3-3: Luftgekühlter Kondensator.

6.4 Auslegung von Verdampfern und Kondensatoren

Bevor auf die Berechnung der Austauschfläche solcher Apparate eingegangen wird, ist es zweckmäßig, sich zuerst eine Vorstellung von Temperaturprofilen zu verschaffen. Denn Produktschädigungen an heißen Verdampferoberflächen und Produktverluste in ungenügend gekühlten Kondensatoren vermindern häufig die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses. Vakuumverdampfer erlauben eine Absenkung der Siedetemperaturen und werden häufig bei temperaturempfindlichen organischen Stoffen eingesetzt. Im Gegensatz hierzu gestatten unter Druck betriebene Kondensatoren die Verflüssigung von Dämpfen ohne Kühlung oder mit einer Kühlung bei einem höheren Temperaturniveau, z. B. bei der Luftkühlung. In Abb. 6.4-1

ist links das Temperaturprofil in einer senkrechten Verdampferrohrwand dargestellt und rechts ist der Temperaturverlauf in einem senkrechten Kondensatorrohr gezeigt. Mit abnehmendem Druck (Vakuum) bewegt sich ein solches Profil zu niedrigeren Temperaturen (Vakuumverdampfung), mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen (z. B. Kondensation unter Druck).

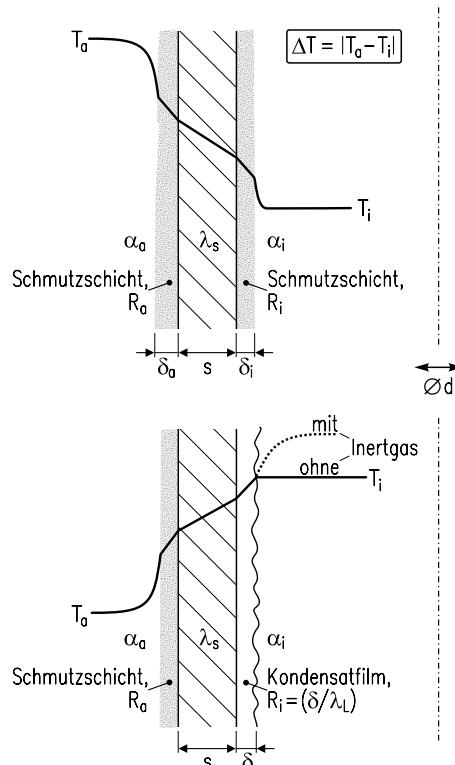


Abb. 6.4-1: Temperaturprofil; oben: in einer Verdampferrohrwand; unten: in einer Kondensatorrohrwand.

Selbst bei konstantem Druck am oberen Apparateende können wegen des hydrostatischen Druckes lokal unterschiedliche Siedetemperaturen auftreten. Insofern treffen die in der Abb. 6.4-1 dargestellten Profile nur für eine bestimmte Stelle der Rohrwand und für einen bestimmten Betriebsdruck zu. Die Wärmeaustauscherfläche $A = n_r \cdot \pi \cdot d_a \cdot L$ mit n_r Rohren der Länge L und des Außendurchmessers d_a ergibt sich aus der allgemeinen Übertragungsgleichung

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad \text{mit} \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_a} + R_a + \frac{s}{\lambda_s} + R_i + \frac{1}{\alpha_i}. \quad (6.4-1)$$

Der übertragene Wärmestrom \dot{Q} steigt mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten k und der Temperaturdifferenz ΔT an. Die Wärmeübergangskoeffizienten hängen u. a. vom Strömungszustand und von den Eigenschaften des Fluids ab. Das Verhältnis aus der Rohrwanddicke s und der Wärmeleitfähigkeit λ_s des Rohrmaterials stellt den Wärmeleitwiderstand der Rohrwand dar und kann bei schlechter Wärmeleitfähigkeit (z. B. Glas, Kunststoff) groß sein. Bei den in der Abb. 6.4-1 gezeigten Rohren ist unterstellt, dass die Wand des Verdampferrohres außen eine Schmutzschicht der Dicke δ_a und innen mit der Dicke δ_i besitzt (Fouling). Falls diese Dicken und deren Wärmeleitfähigkeiten λ_a bzw. λ_i bekannt sind, lassen sich die Verschmutzungswiderstände $R_a = \delta_a/\lambda_a$ bzw. $R_i = \delta_i/\lambda_i$ berechnen (Müller-Steinhagen 2000; Bohnet 2003). In vielen Fällen sind aber diese Größen der Vorausberechnung wenig zugänglich, so dass mit Erfahrungswerten gearbeitet wird. Dagegen lassen sich die Wärmeübergangskoeffizienten α_a und α_i aus Beziehungen vorausberechnen, welche in Kap. 3 vorgestellt wurden (siehe auch Literaturverzeichnis zu diesem Kapitel im Anhang). Da allerdings nicht für jede Apparategeometrie Berechnungsunterlagen existieren und viele Stoffwerte oft nicht bekannt sind, werden Orientierungswerte nach Tabelle 6.4-1 verwendet. In der Regel steigen die Wärmeübergangskoeffizienten in der folgenden Reihenfolge an: Koeffizienten für Gase unter Vakuum, Normaldruck, Überdruck, für Flüssigkeiten ohne Phasenwechsel, für die Verdampfung, für die Film- und die Tropfenkondensation.

Tabelle 6.4-1: Orientierungswerte von Wärmeübergangskoeffizienten.

		Wärmeübergangskoeffizient in W/(m ² · K)
Fluide ohne Phasenwechsel	Gase	70
	Organ. Flüssigkeiten	1500
	Wasser	2000
Verdampfen	Organ. Flüssigkeiten	800 ÷ 1000
	Wasser	1500 ÷ 2000
Kondensieren	Organ. Flüssigkeiten ohne Inertgas	1500
	Organ. Flüssigkeiten mit Inertgas	70 ÷ 1500
	Wasser	7000

Immerhin liegen Wärmeübergangskoeffizienten für die Tropfenkondensation (Kondensattropfen trennen sich von der Oberfläche, ohne einen geschlossenen Film zu bilden) mit $\alpha \approx 260000$ W/(m²K) um etwa vier Größenordnungen höher

als bei Gasen mit $\alpha \approx 20 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. Die im Vergleich zu organischen Flüssigkeiten höheren Wärmeübergangskoeffizienten von Wasser resultieren aus einer ungefähr fünfmal so großen Wärmeleitfähigkeit. Bei der Berechnung der Wärmestromdichte $\dot{q} = \dot{Q}/A = \alpha_i \cdot \Delta T_i = \alpha_a \cdot \Delta T_a$ ist zu bedenken, dass sowohl die Übergangskoeffizienten wie auch die Temperaturdifferenzen lokale Größen sind und über ihre Ortsabhängigkeit, insbesondere bei Phasenwechsel, wenig bekannt ist (Wettermann und Steiner 2000; VDI Wärmeatlas 2002).

Die Berechnung von Naturumlaufverdampfern ist relativ schwierig, da eine enge Wechselwirkung zwischen Flüssigkeitsumlauf und Wärmeübergang vorliegt. Der Flüssigkeitsumlauf ist dabei nicht fest vorgegeben, sondern stellt sich aufgrund der gebildeten Dampfmenge im Apparat frei ein. Wegen des erhöhten statischen Druckes am unteren Ende des Verdampfers tritt die Flüssigkeit mit unterkühltem Zustand in die Wärmeübertragungszone ein. Dadurch existiert dort im unteren Teil eine einphasige Anwärmzone mit schlechtem Wärmeübergang und im oberen Teil eine zweiphasige Verdampfungszone mit gutem Wärmeübergang. Ein Anstieg des Flüssigkeitsumlaufs verbessert einerseits die Wärmeübergangskoeffizienten in beiden Zonen, verlängert andererseits jedoch die Anwärmzone mit schlechtem Wärmeübergang. Die Auswirkungen des Flüssigkeitsumlaufs auf den Wärmeübergang sind somit gegenläufig. Eine exakte Berechnung der Wärmeübertragungsleistung derartiger Umlaufverdampfer erfordert somit eine detaillierte Berechnung sowohl der Wärmeübergangskoeffizienten als auch der Längen der Anwärm- und Verdampfungszonen (Fair 1960, Arneth 1999, Arneth u. Stichlmair 2001).

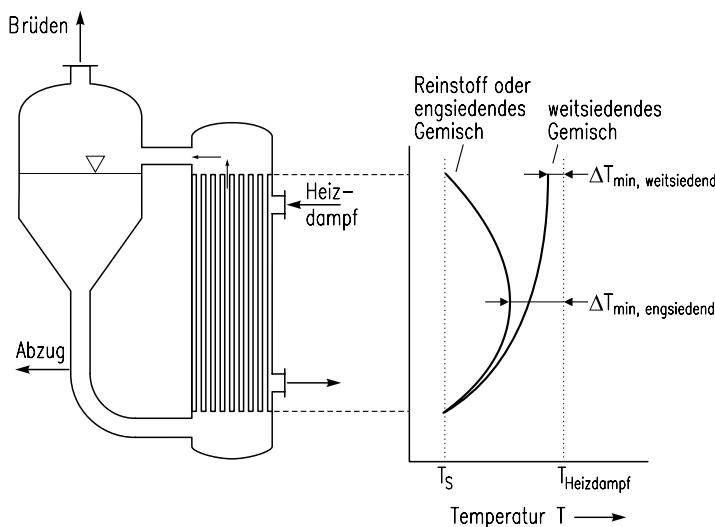


Abb. 6.4-2: Mögliche Temperaturprofile in den Rohren eines Naturumlaufverdampfers.

Besonders komplex ist das Temperaturfeld in einem Verdampfer, was Abb. 6.4-2 illustriert. Siedende Flüssigkeit tritt unten in das Rohrbündel mit der Siedetemperatur T_s ein. Mit zunehmender Höhe sinken der Druck und, beim Einstoffsystem, die Temperatur. Handelt es sich aber um ein Gemisch, werden bevorzugt Leichtsieder verdampfen, so dass sich in der Flüssigkeit die Schwer-sieder anreichern und die Siedetemperatur trotz abnehmenden hydrostatischen Druckes ansteigt. Wenn bei einem eng-siedenden Gemisch die Flüssigkeit vollständig verdampft ist, stellt sich am oberen Ende des Rohrbündels angenähert die Siedetemperatur ein, die wegen des hydrostatischen Druckes und Druckverlustes einerseits und wegen einer Dampfüberhitzung andererseits von der Siedetemperatur am Eintritt abweichen kann. Handelt es sich um ein weitsiedendes Gemisch und ist die Flüssigkeit oben nicht vollständig verdampft, steigt die Temperatur produktseitig stetig von unten nach oben an.

Die Ermittlung einer Temperaturdifferenz ΔT in der Gleichung $\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T$ ist schwierig. Dies trifft auch auf die Wärmeübergangskoeffizienten α zu: Ganz unten wird eine etwas unterkühlte Flüssigkeit aufgeheizt, und mit zunehmender Höhe bilden sich im Allgemeinen erst eine Blasen-, dann eine Ring- und schließlich eine Sprühströmung aus, welche zu sehr unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten führen, siehe Abb. 6.4-3. So wird verständlich, dass in der Praxis mit Richtwerten wie in Tabelle 6.4-1 gearbeitet wird. Es ist stets einer guten Auslegung dienlich, Temperatur-Wärmestromdiagramme zu erstellen, wie sie in der Abb. 6.4-4 für einen Wärmeaustauscher und einen Kondensator dargestellt sind.

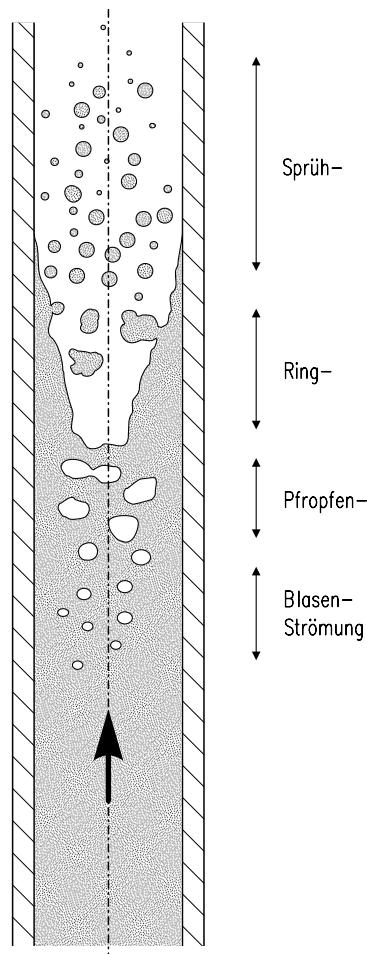


Abb. 6.4-3: Strömungszustände in einem Verdampferrohr.

Beim eingängig im Gleichstrom betriebenen Produktkühler ohne Phasenänderung (Abb. 6.4-4 links) sind die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten und des treibenden Temperaturgefälles unproblematisch, nicht aber beim Kondensator. Bei diesem Wärmetauscher werden der Wärmeübergang und der Wärmestrom \dot{Q} mit steigendem Inertgasanteil stark vermindert. Es ist sehr wichtig, die noch mit Dämpfen beladenen Inertgase mittels eines Solekühlers, eines Aktivkohlefilters oder einer Vakuumpumpe – z. B. Flüssigkeitsringpumpe mit schwersiedender Flüssigkeit – aus dem Kondensator zu entfernen.

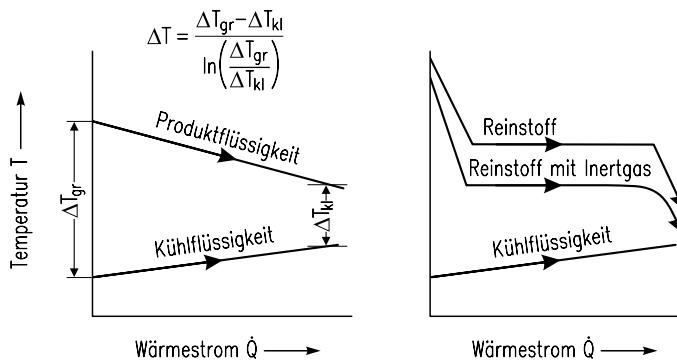


Abb. 6.4-4: Temperatur-Wärmestromdiagramme für einen Produktkühler (links) und einen Kondensator (rechts).

Es soll kurz erläutert werden, wie sich hochsiedende aber temperaturempfindliche Stoffe von Rückständen abtrennen lassen, die hochsiedend und viskos bis fest sein können. Wie bereits gesagt, eignen sich Fallfilm- und Dünnschichtverdampfer für eine solche Aufgabe. Die Abb. 6.4-5 zeigt einen Fallfilmverdampfer mit nachgeschaltetem Dünnschichtverdampfer, welche beide unter Vakuum betrieben werden. Dank der niedrigen Siedetemperaturen und der kurzen Verweilzeit ist die Gefahr einer Produktzersetzung gering. Der Zulauf wird somit schonend in die Kondensatoren 1 und 2 sowie den Rückstand (Sumpfabzug) getrennt. Den Kondensatoren sind jeweils Solekühler nachgeschaltet. Der niedrige Betriebsdruck (Vakuum) im ersten Kondensator und der noch niedrigere Druck im zweiten lassen sich mit Hilfe von Vakuumpumpen oder Dampfstrahlern aufrecht erhalten. Der in Abb. 6.4-6 skizzerte mehrstufige Dampfstrahler kann bei fünf Stufen einen Druck von 100 Pa erreichen. Bezuglich der Produktreinheit ist das Abtrennen mitgerissener Tröpfchen sehr wichtig. Hierfür verwendbar sind z. B. großvolumige Trenngefäße, wie beim Fallfilmverdampfer oder auch Prallabscheider, wie beim Dünnschichtverdampfer.

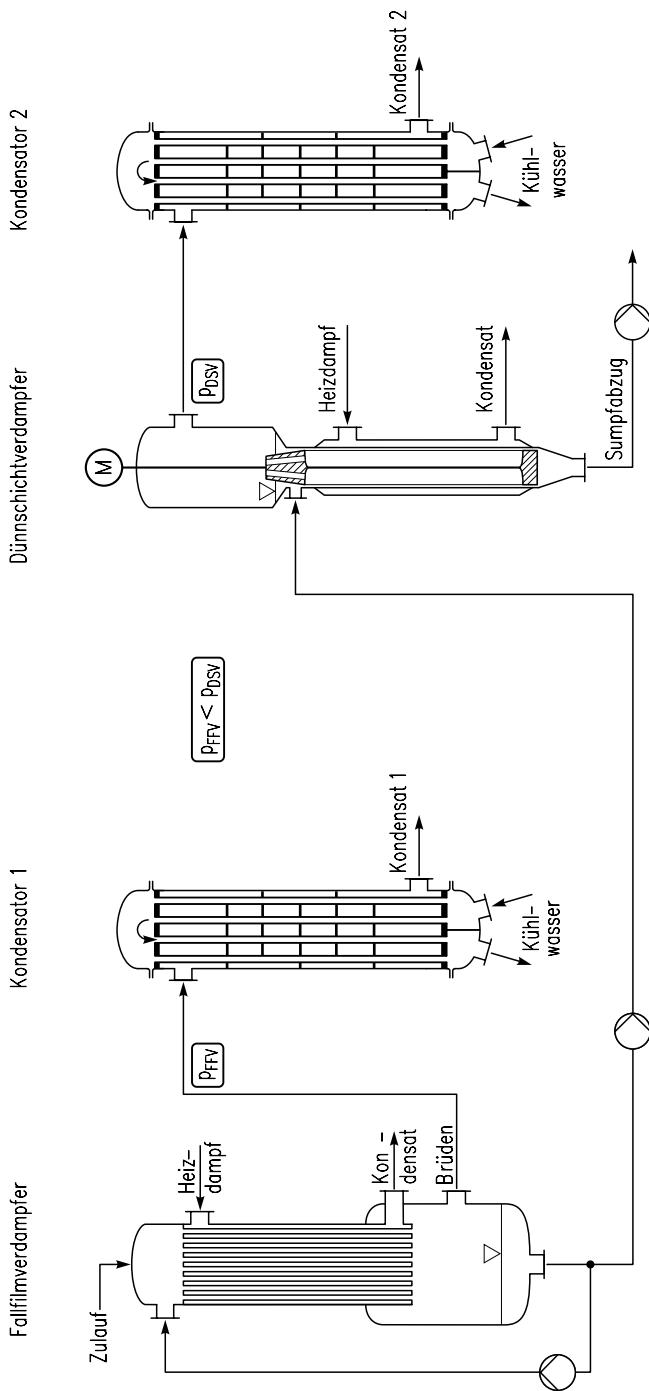


Abb. 6.4-5: Kombination eines Fallfilmverdampfers und eines Dünnenschichtverdampfers.

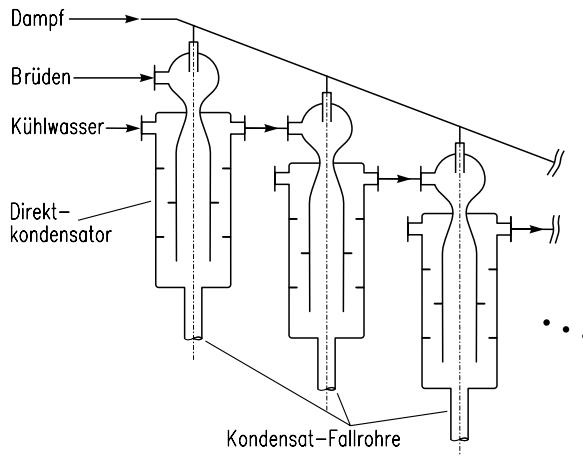


Abb. 6.4-6: Mehrstufiger Dampfstrahler für barometrische Aufstellung.

6.5 Brüdenverdichtung

Neben der Vielstufenverdampfung ist die Brüdenverdichtung eine geeignete Maßnahme, Energie zu sparen. Die Brüden eines Verdampfers lassen sich zum Heizen in demselben Apparat verwenden, wenn sie soweit verdichtet werden, dass die Kondensationstemperatur über der Siedetemperatur der Lösung liegt. Als Verdichter kommen mechanische Verdichter (Kolben- und Kreiselverdichter) oder Strahlverdichter in Betracht. Im Falle eines Dampfstrahlverdichters lässt sich der Treibstrahldampf ebenfalls im Wärmetauscher kondensieren. Ein gewisses Problem stellt zuweilen die Verschmutzung mechanischer Verdichter dar, weil die Brüden Tröpfchen mit gelöstem Stoff mitreißen können. Wenn der Brüdendampfstrom \dot{G}_1 nicht ausreichend ist, muss er durch entsprechenden Zusatzdampf erhöht werden.

In Abb. 6.5-1 ist das Schema einer Brüdenverdichtung und rechts daneben der Vorgang im Temperatur-Entropie-Diagramm dargestellt. Der im Verdichter pro kg Dampf reversibel zugeführten mechanischen Arbeit (Enthalpiedifferenz $h_4 - h_3$) entspricht im $T-s$ -Diagramm die Fläche mit den Eckpunkten 1, 2, 3, 4, 5 und 6.

Die ausnutzbare Verdampfungs- und Überhitzungswärme der Brüden wird durch die Flächen „ $b c 5 6$ “ bzw. „ $c d 4 5$ “ dargestellt. Die Wirtschaftlichkeit der Brüdenverdichtung hängt von der Leistungskennzahl ε ab, welche als Quotient aus Nutz- und Verdichtungsenergie definiert ist:

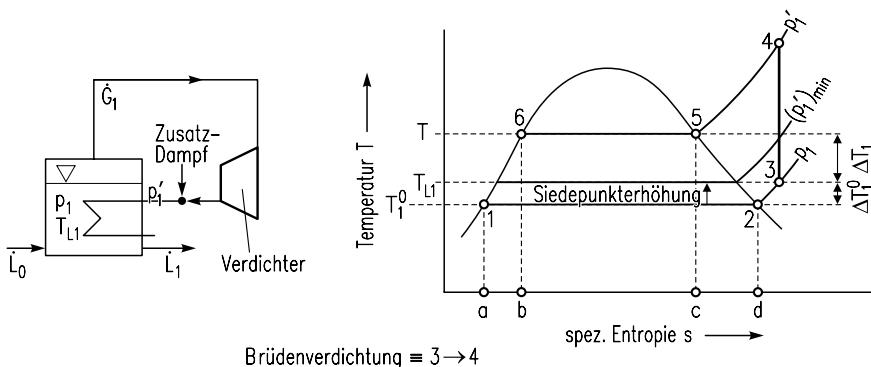


Abb. 6.5-1: Brüdenverdichtungsanlage (links) sowie Darstellung der Brüdenverdichtung in einem Temperatur-Entropie-Diagramm (rechts).

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{\text{Nutzbare Verdampfungs- u. Überhitzungswärme}}{\text{Verdichtungsenergie}} \\ &= \frac{\text{Flächen "bc56" und "cd45"}}{\text{Fläche "123456" }}.\end{aligned}$$

Die Leistungskennzahl ε soll möglichst groß sein, was sich z. B. dadurch erreichen lässt, dass die Druckerhöhung von p_1 auf p_1' möglichst klein gewählt wird. Dies hat jedoch kleine treibende Temperaturgefälle ΔT zur Folge, so dass dann die Heizfläche entsprechend groß wird. Das wirtschaftlich optimale Druckverhältnis p_1'/p_1 lässt sich ermitteln, wenn man die Investitionskosten und die Energiekosten abhängig von diesem Verhältnis darstellt. Dabei ist zu beachten, dass dieses Verhältnis größer als $p_1'^{min}/p_1$ sein muss, damit die Brüden ihre Wärme überhaupt an die Lösung abgeben können. Mit zunehmendem Druckverhältnis sinken zwar die Investitions- und damit die Abschreibungskosten, doch steigen die Energiekosten an. Das optimale Druckverhältnis liegt bei den minimalen Gesamtkosten vor, welche sich aus den beiden Kostenarten addieren.

6.6 Verdampfungsverfahren

Es gibt einige technische Verdampfungsverfahren, bei denen die Kosten des Produktes im wesentlichen durch die Energiekosten bestimmt werden. Hierzu zählen insbesondere Verdampfungsverfahren zu Meerwasserentsalzung. Der Rohstoff Meerwasser kostet nahezu nichts, und das Süßwasser ist das einzige entstehende Produkt. Mit Rücksicht auf einen niedrigen Energieverbrauch wendet man deshalb die Vielstufenverdampfung an. Handelt es sich um Meerwasser mit etwa 40.000 ppm Salz, sind i. Allg. Verdampfungsverfahren günstiger als die umge-

kehrte Osmose und auch die Ausfrierverfahren, insbesondere dann, wenn billige Energie (Abwärme aus einem Kraftwerk oder Solarenergie) zur Verfügung steht.

Meerwasserverdampfer haben den Nachteil, dass mit zunehmender Temperatur in verstärktem Maße Salze ausfallen, vor allem Calcium- und Calciumhydrogencarbonate. Durch eine Behandlung des Meerwassers mit Polyelektrolyten, insbesondere mit Phosphaten, lässt sich das Verkrusten weitgehend reduzieren.

Bei den Verdampfungsverfahren wird zwischen den Vielstufenverdampfungsverfahren und den Entspannungsverdampfungsverfahren unterschieden. In Abb. 6.6-1 ist das Schema einer Vielstufenverdampfungsanlage mit Fallfilmverdampfern dargestellt. Das vorgewärmte Meerwasser wird in die erste Verdampferstufe eingespeist und dort mit Heizdampf beheizt. Der erzeugte Dampf gelangt in die zweite Stufe und gibt seine Wärme an das Meerwasser ab, welches aus der ersten in die zweite Stufe überströmt. Es handelt sich also um ein Gleichstromverfahren. Der letzte Kondensator wird mit Meerwasser gekühlt. Derartige Vielstufenverdampfungsanlagen werden mit etwa 8 bis 10 Stufen ausgeführt. Der Heizdampfverbrauch beträgt etwa 0,2 kg Dampf pro kg Süßwasser.

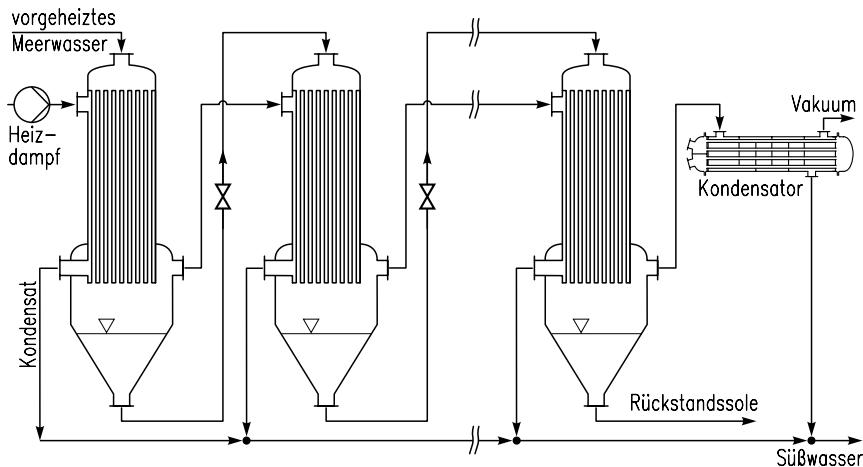


Abb. 6.6-1: Vielstufige Verdampfungsanlage mit Fallfilmverdampfern für Meerwasser.

Bei der Vielstufenverdampfung treten häufig Verkrustungen an den Heizflächen auf. Deshalb wird in manchen Fällen die vielstufige Entspannungsverdampfung angewendet, s. Abb. 6.6-2. Solche Anlagen enthalten etwa 20 Stufen. Das Meerwasser wird zunächst in den einzelnen Stufen vorgewärmt und gelangt nach Durchströmen eines Endvorwärmers in die erste Entspannungsstufe. Durch das Entspannen verdampft ein Teil des Wassers spontan und kondensiert an der oben befindlichen Wärmetauschfläche, wobei der Dampf Wärme an den durchtretenden Sole-

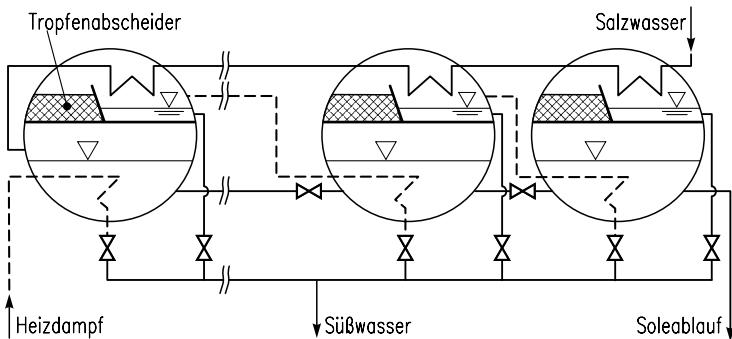


Abb. 6.6-2: Vielstufige Entspannungsverdampfungsanlage für Meerwasser (ohne Endvorwärmer).

strom abgibt. Das Meerwasser gelangt durch sog. Übertrittschleusen in die nächste Stufe, wo sich der Vorgang wiederholt. Das in den einzelnen Stufen aufgefangene Kondensat wird gesammelt und als Süßwasser dem Vorratsbehälter zugeleitet. Die mit Salz stark angereicherte Sole leitet man ins Meer zurück.

Verfahren durch vielstufige Entspannung haben den Vorteil, dass in der Sole selbst keine Verkrustungsvorgänge an Heizflächen stattfinden. Hierdurch lassen sich Verkrustungsprobleme besser beherrschen. Der Frischdampfverbrauch bei diesen Verfahren beträgt etwa 0,12 kg Heizdampf pro kg Süßwasser.

Formelzeichen

A	m^2	Wärmeaustauschfläche
c	kg/m^3	Konzentration
\dot{D}	kg/s	Heizdampfstrom
\dot{G}	kg/s	Dampfstrom
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
k	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmedurchgangskoeffizient
\dot{L}	kg/s	Lösungsstrom
n		Stufenzahl
n_r		Rohrzahl
p	Pa	Druck

\dot{Q}	W	Wärmestrom
\dot{q}	W/m^2	Wärmestromdichte
R	$m^2 \cdot K/W$	Verschmutzungswiderstand
r	kJ/kg	Verdampfungswärme
r_L	kJ/kg	Ausdampfungswärme
s	m	Dicke

Griechische Symbole

α	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmeübergangskoeffizient
δ	m	Dicke
ε		Leistungszahl
λ	$W/(m \cdot K)$	Wärmeleitfähigkeit
τ	s	Verweilzeit

Indices

a	außen
i	innen
k	k-te Stufe
L	Flüssigkeit (Liquid)
n	n-te Stufe
S	Feststoff (Solid)
O	Eintritt in die erste Stufe
1	Austritt aus der ersten Stufe

7 Kristallisation

Kristallisieren ist das Überführen eines Stoffes oder mehrerer Stoffe aus dem amorph-festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand in den kristallinen Zustand. Bedeutung hat die Kristallisation vor allem als thermisches Trennverfahren zur Konzentrierung oder Reindarstellung von Stoffen aus Lösungen, Schmelzen oder aus der Gasphase.

7.1 Grundlagen und Gleichgewichte

Eine Phase, z. B. eine Lösung, muss übersättigt werden, damit Kristalle entstehen oder vorhandene Kristalle wachsen können. Die Übersättigung lässt sich z. B. durch Abkühlen der Lösung oder durch Verdampfen von Lösungsmitteln erreichen. Man spricht dann von Kühlungs- respektive Verdampfungskristallisation. Bei der Vakuumkristallisation wird der Vorgang der Entspannungsverdampfung benutzt, um eine Übersättigung zu erzielen. Abkühlen und Verdampfen überlagern sich.

Manchmal wird einer Lösung ein dritter Stoff, ein sogenanntes Verdrängungsmittel, zugegeben, welches die Löslichkeit des gelösten Stoffes vermindert und somit zu einer Übersättigung führt. Man spricht von Verdrängungskristallisation. So lassen sich die Löslichkeiten vieler wässriger Lösungen anorganischer Salze durch die Zugabe von organischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Methanol) vermindern. Bei der Reaktionskristallisation reagieren zwei oder mehr Reaktanden miteinander zu einem Produkt, welches dann übersättigt vorliegt und deshalb auskristallisiert. So führen Reaktionen zwischen einer Säure und einer Lauge zum Ausfall eines festen Salzes. Man spricht von Fällungskristallisation. Allerdings ist anzumerken, dass dieser Begriff weder eindeutig definiert noch einheitlich benutzt wird.

Obwohl es keine strenge und allgemein gültige Grenze zwischen einer „Lösung“ und einer „Schmelze“ gibt, ist es üblich und auch zweckmäßig, zwischen der Kristallisation aus der Lösung und der Schmelzkristallisation zu unterscheiden. Kristallisiert nur der häufig in niedriger Konzentration vorliegende gelöste Stoff aus, spricht man von Kristallisation aus der Lösung. Wenn jedoch beide Komponenten (bei einem Mehrkomponenten-System alle Komponenten) von der flüssigen in die feste Phase übergehen, hat sich dafür der Begriff Schmelzkristallisation eingebürgert.

gert. Während die Kinetik bei der Lösungskristallisation häufig durch den Stofftransport bestimmt wird, ist bei der Schmelzkristallisation in vielen Fällen der Wärmetransport die limitierende Größe.

Manchmal besteht der Wunsch, den oder die gelösten Stoffe in einer Lösung dadurch aufzukonzentrieren, dass das Lösungsmittel ausgefroren, also kristallisiert wird (und nicht wie bei der Lösungskristallisation der gelöste Stoff). Dann spricht man von Ausfrieren oder Gefrierkristallisation oder auch von Gefrierkonzentration.

Ist ein Kristallisat mit einer bestimmten Korngrößenverteilung, Kornform und Reinheit erwünscht, sind die lokale und mittlere Übersättigung sowie die Verteilung und die Verweilzeit des Feststoffes in der übersättigten Lösung zu steuern. Dies lässt sich u. a. über die Strömungsführung und die Verweilzeit erreichen. Im Allgemeinen haben die Kristalle eine größere Dichte als die Lösung. Deshalb ist eine Aufwärtsströmung im Kristallisator erforderlich, um die Kristalle in Schweben zu halten. Diese Strömung lässt sich durch ein Umwälzorgan im Kristallisator oder eine externe Umwälzung durch eine Pumpe erreichen. Es wird später gezeigt, dass u. a. die Strömungsmechanik die Korngröße von Kristallen beeinflusst (Literatur siehe Anhang zu diesem Kapitel).

7.1.1 Grundlagen

Zunächst wird erörtert, was Kristalle von amorphen Feststoffen unterscheidet. Angaben zum Phasengleichgewicht von Fest/flüssig-Systemen, Löslichkeits- und Schmelzdiagramme wurden in Kap. 1 vorgestellt.

Kristalle sind Festkörper mit dreidimensional-periodischer Anordnung von Elementarbausteinen (Atome, Ionen, Moleküle) in Raumgittern. Durch seine hochgeordnete Struktur unterscheidet sich der Kristall vom amorphen Körper. Der geordnete Aufbau kommt durch unterschiedliche Bindungskräfte zustande, s. Tabelle 7.1-1. Dort sind für verschiedene Kristallarten typische Eigenschaften sowie einige Stoffe als Beispiel angegeben

Das Kristallgitter des Idealkristalls ist vollkommen regelmäßig aus Elementarzellen aufgebaut, an deren Ecken oder auch an deren Flächen und Raumzentren Gitterbausteine angeordnet sind. Die Elementarzelle legt ein Koordinatensystem mit den Achsen x, y, und z sowie den Winkeln α , β , und γ fest. Kristalle verschiedener Stoffe unterscheiden sich in den Elementarlängen a, b und c und durch die Größe der Winkel. Abb. 7.1-1 zeigt eine derartige Elementarzelle. Je nach der räumlichen periodischen Anordnung der Bausteine unterscheidet man sieben verschiedene Kristallsysteme, s. Tabelle 7.1-2.

Tabelle 7.1-1: Kristallarten.

Kristallart	Bausteine	Gitterkräfte	Eigenschaften	Beispiele (Bindungsenergie in kJ/mol)
Metallgitter	Atomrumpf mit freien Außenelektronen	metallische Bindung	schwerflüchtig, hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit	Fe (400) Na (110) Messing
Ionengitter	Ionen	Ionenbindung (Coulombsche Kräfte)	schwerflüchtig, Nichtleiter, leitfähig in der Schmelze; meist löslich	NaCl (750) LiF (1000) CaO (3440)
Atomgitter	Atome	Atombindung = Valenzbindung (gemeinsame Elektronenpaare)	schwerflüchtig, Nichtleiter, unlöslich, große Härte	Diamant (710) SiC (1190) Si, BN
Molekülgitter	Moleküle	Van der Waalssche Kräfte (induzierte Dipole) feste Dipole (z. B. Wasserstoffbrücken)	leichtflüchtig, Nichtleiter	CH ₄ (10) J ₂ , SiCl ₄

Tabelle 7.1-2: Kristallsysteme.

Kristallsystem	Elementarlängen	Achsenwinkel
1) triklin	a ≠ b ≠ c	α ≠ β ≠ γ
2) monoklin	a ≠ b ≠ c	α = γ = 90° ≠ β
3) (ortho)rhombisch	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90°
4) tetragonal	a = b ≠ c	α = β = γ = 90°
5) hexagonal	a = b ≠ c	α = β = 90°; γ = 120°
6) trigonal-rhomboedrisch	a = b = c	α = β = γ ≠ 90°
7) kubisch	a = b = c	α = β = γ = 90°

Die äußere Form des gleichmäßig ausgebildeten Kristalls ist durch den Gittertyp noch nicht vollständig festgelegt. Es sind Angaben über die Begrenzungsf lächen nötig, die i. d. R. Netzebenen mit einer hohen Belegungsdichte an Elementarbausteinen darstellen. Auch bei der Ausbildung der gleichen Begrenzungsf lächen können die Wachstumsbedingungen den äußeren Gesamteindruck oder Habitus von Kristallen des gleichen Stoffes unterschiedlich prägen. Man spricht von prismatischem, nadeligem, dendritischem, tafligem oder –bei gleichmäßigem Wachsen in alle Raumrichtungen– von isometrischem Habitus.

Durch geeignete Wahl von Temperatur, Übersättigung, Art des Lösungsmittels und Zusatzstoffen ist es häufig möglich, unerwünschten Kristallhabitus zu vermeiden

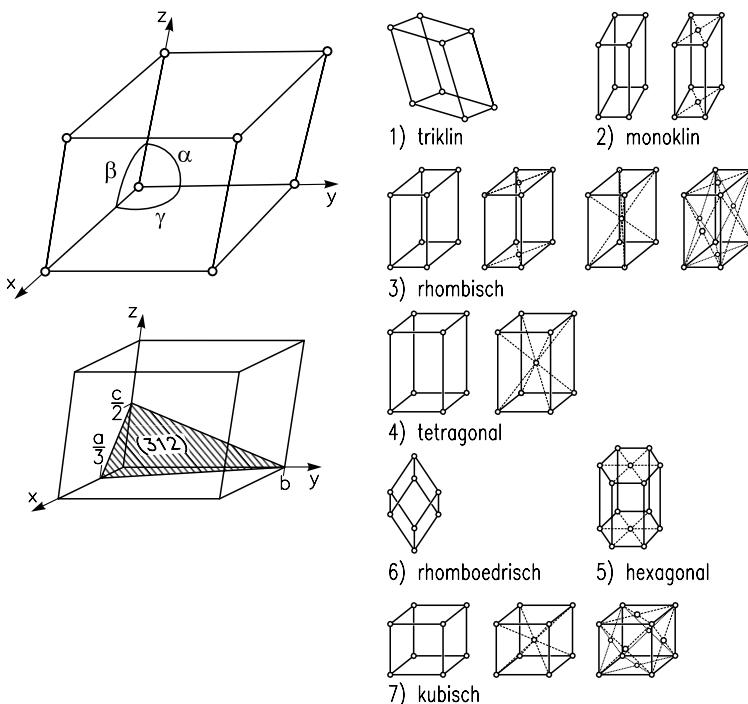


Abb. 7.1-1: Elementarzelle (links oben); Verschiedene Kristallsysteme (rechts); Erläuterung der Millerschen Indizes (links unten).

und Kristalle zu erhalten, von denen die anhaftende Mutterlösung sich gut trennen lässt und die gut schütt-, dosier- und verpackbar sind. Die Lage einer Netzebene wird im Allgemeinen durch das kleinste ganzzahlige Verhältnis $h:k:l$ der Kehrwerte ihrer Achsenabschnitte festgelegt, s. Abb. 7.1-1. Die Größen h , k und l sind die sog. Millerschen Indizes, für die die Schreibweise (hkl) üblich ist. Falls eine Substanz unter verschiedenen Wachstumsbedingungen andere Flächenkombinationen ausbildet – z. B. Kuben oder Oktaeder – bezeichnet man die unterschiedlichen Kristallformen als Trachten.

Realkristalle enthalten i. Allg. Inhomogenitäten (Einschlüsse von Gas, Flüssigkeiten oder festen Fremdstoffen) und Gitterfehler (Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen und Verwerfungen). Von den Idealformen weichen sie auch dadurch ab, dass sich die Ecken und Kanten durch mechanische Beanspruchung im Kristallator abschleifen. Oft sind die Oberflächen durch Reste der Mutterlösung, die beim Trocknen auskristallisieren kann, verunreinigt.

Wie später gezeigt wird, entscheidet bei größeren Realkristallen deren Abriebsverhalten die Produktqualität, z. B. die Korngrößenverteilung und die Kornform. Das

Abriebsverhalten hängt von folgenden physikalischen Eigenschaften der Kristalle ab:

- Elastizitätsmodul E und Gleitmodul μ ,
- Härte H_v und von der
- Risszähigkeit (Γ/K').

Der Elastizitätsmodul und der Gleitmodul sind über die Poissonzahl ν_c ($\nu_c \approx 1/3$) miteinander verknüpft:

$$\nu_c = \frac{E}{2 \cdot \mu} - 1. \quad (7.1-1)$$

Es genügt also in erster Näherung, einen der beiden Module experimentell zu bestimmen. Die Risszähigkeit (Γ/K') lässt sich aus der Gleichung von (Orowan 1949) abschätzen:

$$\left(\frac{\Gamma}{K'} \right) \approx 1,7 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \tilde{c}_c \cdot N_A} \right)^{1/3}. \quad (7.1-2)$$

Hierin ist n die Zahl der Atome im Molekül. In der Tabelle 7.1-3 sind Richtwerte der Größen E , μ und (Γ/K') für anorganische wie auch organische Kristalle angegeben.

Tabelle 7.1-3: Charakteristische Festigkeitskennwerte von Kristallen.

Elastizitätsmodul E	10^{10} bis $5 \cdot 10^{10}$ [N/m^2] oder [J/m^3]
Gleitmodul μ	10^9 bis 10^{10} [N/m^2] oder [J/m^3]
Risszähigkeit (Γ/K')	2 bis 20 [J/m^2]

7.1.2 Gleichgewichte

Wichtige Grundlagen der Lösungsgleichgewichte wurden bereits in Kap. 1 vorgestellt. Deshalb soll hier nur kurz erörtert werden, wie sich Fest/flüssig-Gleichgewichte experimentell ermitteln lassen. Es ist naheliegend, den Sättigungszustand einer Lösung mit Bodenkörper abzuwarten und dann die Konzentration und die Temperatur zu messen. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass bei mehrkomponentigen Bodenkörpern mit Begleitkomponenten oder Verunreinigungen die sich einstellende Konzentration der nicht kristallisierenden Begleitkomponenten von der

Menge an eingewogenem Bodenkörper abhängt. In diesem Fall kann die eingesetzte Menge an Bodenkörper das Ergebnis beeinflussen. Hinzu kommt, dass Konzentrationen schwer messbar sind. Bei binären Systemen lassen sich Konzentrationen am besten durch Messen der Lösungsdichte bestimmen. Im Fall von Mehrkomponenten-Gleichgewichten ist es zweckmäßig, die Massen der einzelnen Komponenten genau zu wägen und aus ihnen eine untersättigte Lösung herzustellen. Dann wird durch Temperaturänderungen (Heizen oder Kühlen) oder Änderungen der Komponente „Lösungsmittel“ (Verdunsten/Verdampfen/Zugabe) die Löslichkeitskurve in die eine und in die andere Richtung durchschritten. Wenn beim zyklischen Überschreiten und Unterschreiten der Löslichkeitskurve der Bodenkörper kaum wächst oder sich auflöst, liegt Gleichgewicht vor. Die kleinen Temperaturschritte und die kleinen Änderungen der Komponente „Lösungsmittel“ sind hierbei genau einzustellen. Es ist immer ratsam, sich dem Gleichgewicht von zwei Seiten zu nähern, um sicherzustellen, dass ein Punkt der Löslichkeitskurve gemessen wurde. Diese Annäherung sollte einerseits langsam, andererseits mehrmals mit unterschiedlicher Temperier-Geschwindigkeit durchgeführt werden. Wenn sich dann immer das gleiche Ergebnis einstellt, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Gleichgewicht ermittelt wurde. Es soll noch erwähnt werden, dass sich die unbekannte Beladung einer Lösung dadurch bestimmen lässt, dass zunächst das ganze Lösungsmittel verdampft und dann das Kondensat des Dampfes gewogen und schließlich die Masse des trockenen Kristallisates ebenfalls durch Wiegen ermittelt wird.

Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichten wird erheblich schwieriger, wenn es sich um polymorphe und pseudo-polymorphe Mehrkomponentensysteme handelt. Hierzu zählen u. a. Hydrate, Solvate und Razemate. Häufig stellt sich das Gleichgewicht erst nach sehr langer Zeit ein. Denn nach der Aufprägung einer Übersättigung bilden sich zunächst amorphe Stoffe oder instabile Modifikationen. Dies kann vor allem dann auftreten, wenn die Übersättigung groß ist. Messungen der Konzentrationen in der fluiden und insbesondere in der festen Phase sind häufig schwierig. Da Phasenwandlungen im Feststoff häufig mit latenten Wärmen verbunden sind, bieten sich die Differential-Thermoanalyse (DTA) oder die Differential Scanning Calorimetry (DSC) als Hilfsmittel an.

7.2 Kristallisierungsverfahren und -apparate

Es ist üblich, bei der Kristallisation aus Lösungen je nach Art und Weise der Übersättigungseinstellung zwischen

- Kühlungskristallisation

- Verdampfungskristallisation
- Verdrängungskristallisation
- Reaktionskristallisation

zu unterscheiden. Die sog. Vakuumkristallisation ist eine Überlagerung von Kühlungs- und Verdampfungskristallisation. Manchmal führen auch Temperaturerhöhungen zur Übersättigung von Lösungen. Die Grenzen zwischen Verdrängungs- und Reaktionskristallisation können fließend sein, je nachdem, ob und in welchem Maße ein der Lösung zugegebener dritter Stoff mit einer oder mehreren Komponenten in der Lösung chemisch reagiert. So kann es zum Auskristallisieren kommen, wenn beim sog. Aussalzen einer organischen Lösung ein starker Elektrolyt zugegeben wird. Der Begriff „Fällungskristallisation“ wird in der Literatur verwendet, wenn es sich um eine sehr schnelle, oft schlecht kontrollierbare Kristallisation handelt, bei welcher eine große Zahl von Kristallkeimen entsteht.

7.2.1 Kühlungskristallisation

Das Verfahren der Kühlungskristallisation bietet sich immer dann an, wenn die Löslichkeit des auszukristallisierenden Stoffes stark mit der Temperatur ansteigt, siehe Abb. 7.2-1 und Abb. 7.2-2. Typische Beispiele hierfür sind wässrige Lösungen von Kalium-, Natrium-, und Ammoniumnitrat sowie Kupfersulfat. Die heiße, untersättigte Lösung wird in den Kristallisator eingespeist und dann entweder über einen äußeren Doppelmantel oder einen innen angeordneten Kühler gekühlt. Beim kontinuierlichen Betrieb des Apparates wird eine optimale Übersättigung Δc angestrebt, welche einerseits eine möglichst große Wachstumsgeschwindigkeit bewirkt, andererseits aber die Rate der Keimbildung noch so niedrig hält, dass sich ein ausreichend grobes Kristallisat ergibt. In kleinen Produktionsanlagen werden

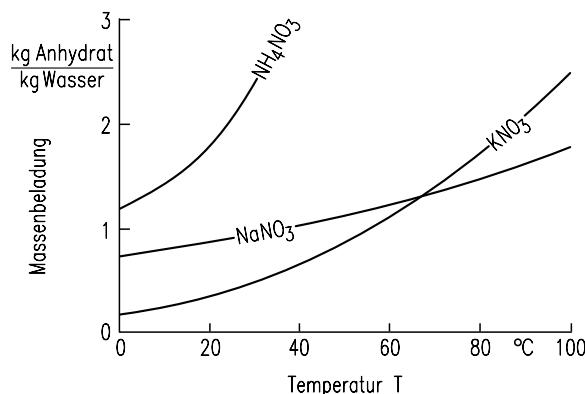


Abb. 7.2-1: Löslichkeit anorganischer Systeme; steile Löslichkeitskurven.

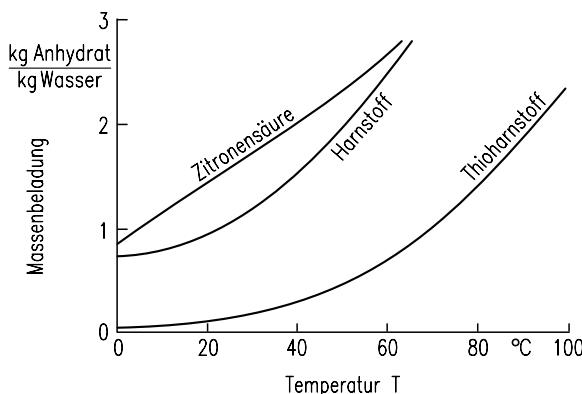


Abb. 7.2-2: Löslichkeit organischer Systeme; steile Löslichkeitskurven.

Kristallisatoren meistens absatzweise betrieben. Eine einfache Betriebsweise besteht dann darin, die Lösung mit einer konstanten Kühlrate abzukühlen, doch ist dies deshalb nicht optimal, weil zu Beginn der Abkühlung entweder keine oder nach dem Impfen nur die kleine Impfgutoberfläche zur Verfügung steht, so dass sich hohe Übersättigungen mit anschließender starker Keimbildung ergeben. Am Ende der Abkühlung besitzt das Kristallisat zwar eine große Oberfläche, wächst aber angesichts kleiner Übersättigungen nur noch sehr langsam. Vorteilhaft ist es deshalb, die Abkühlrate so einzustellen, dass die Übersättigung während der Abkühlzeit angenähert konstant bleibt. Wenn der Kristallisatorinhalt gut durchmischt ist und die Wärme räumlich gesehen gleichmäßig entzogen wird, herrscht dann überall angenähert die gleiche, im Hinblick auf die Korngrößenverteilung optimale Übersättigung.

7.2.2 Verdampfungskristallisation

Die Verdampfungskristallisation ist dann vorteilhaft, wenn die Löslichkeit nur wenig mit der Temperatur ansteigt oder nahezu konstant ist oder sogar abfällt, siehe Abb. 7.2-3. Typische Stoffsysteme hierfür sind wässrige Lösungen von Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat sowie methanolische Lösungen von Dimethylterephthalat. Die untersättigte Lösung wird in den Kristallisator eingespeist und darin auf die Siedetemperatur der Lösung erwärmt, so dass das Lösungsmittel verdampft. Da die Siedetemperatur der Lösung eine Funktion des Druckes ist, läuft der Siedevorgang vorzugsweise an der Flüssigkeitsoberfläche ab. Dies kann dort zu hohen Übersättigungen führen. Bei kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren hängt die sich im Mittel einstellende Übersättigung von der Verdampfungsrate ab. Wird der Apparat absatzweise betrieben, gelten weiterhin die glei-

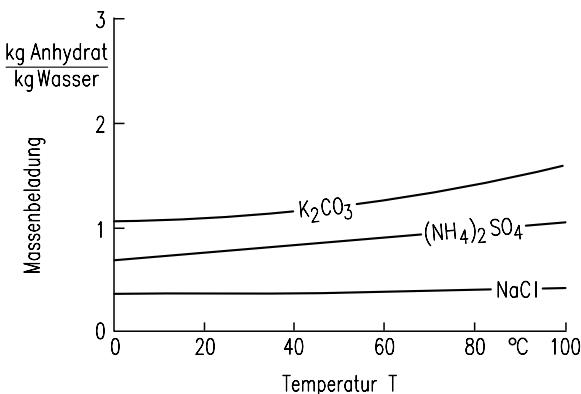


Abb. 7.2-3: Löslichkeit anorganischer Systeme; flache Löslichkeitskurven.

chen Aussagen wie bei der Kühlungskristallisation. Bei einer konstanten Verdampfungsrate ergeben sich zu Beginn der Betriebszeit ungünstig große und am Ende unwirtschaftlich kleine Übersättigungen. Auch hier ist es vorteilhaft, die Verdampfungsrate abhängig von der Zeit so einzustellen, dass die Übersättigung angenähert konstant bleibt und den im Hinblick auf die Korngrößenverteilung optimalen Wert besitzt.

7.2.3 Vakuumkristallisation

Bei der Vakuumkristallisation wird die Lösung durch Druck- und Temperaturabsenkungen gleichzeitig verdampft und gekühlt. Das Vakuum wird beispielsweise durch Dampfstrahler erzeugt und aufrecht erhalten, siehe Kap. 6. Weil der Lösung Verdampfungsenthalpie entzogen wird, kühlt sie sich dabei ab. Daher ist es in vielen Fällen möglich, auf verkrustungsanfällige Kühlflächen zu verzichten. Allerdings reißt der an der Flüssigkeitsoberfläche austretende Dampf stark übersättigte Tröpfchen mit, welche an die Wand spritzen, nachverdampfen, dort zu heterogener Keimbildung und schließlich zum Verkrusten führen. Als Gegenmaßnahme empfiehlt sich das Spülen der Apparatewand mit Lösungsmitteln, Kondensat oder untersättigter Lösung. Außerdem hält sich das Mitreißen von Tröpfchen in Grenzen, wenn ein von Gas-Flüssigkeitskolonnen bekannter F-Faktor nicht überschritten wird ($F \equiv u_G \cdot \rho_G^{1/2} \cdot [\text{Pa}^{1/2}]$ mit u_G als der Dampfleerrohrgeschwindigkeit) s. Kap. 4. Da bei einigen Lösungen absolute Drücke von maximal einigen hundert Pascal erforderlich sind, ist es notwendig, die Flansche des Kristallisators entsprechend auszuführen, z. B. mit Nut-und-Feder oder O-Ring.

7.2.4 Verdrängungs- und Reaktionskristallisation

Die Verdrängungskristallisation anorganischer Salze aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von organischen Stoffen bietet gegenüber anderen Verfahren bisweilen den Vorteil eines geringeren Energieverbrauchs, weil die Verdampfungsenthalpie vieler Verdrängungsmittel erheblich kleiner ist als die von Wasser. Allerdings konkurrieren solche Verfahren mit der mehrstufigen Verdampfungskristallisation oder Verfahren mit einer Brüdenverdichtung oder mit der Kombination solcher Prozesse, die allesamt eine Energieeinsparung bei der Kristallisation ermöglichen, vergl. Kap. 6. Die Verdrängungskristallisation von Natriumsulfat und Kalialaun aus wässrigen Lösungen durch Methanol und von Ammoniumalaun mit Hilfe von Äthanol wurde bereits wissenschaftlich untersucht (Fleischmann und Mersmann, 1984; Wirges, 1986; Liszi und Liszi, 1990). Ähnlich wie bei der Kühlungs- und

Tabelle 7.2-1: Beispiele für Reaktionskristallisationen.

Homogene Reaktion		
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$		
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$		
$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$		
$\text{NaClO}_4 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KClO}_4 \downarrow + \text{NaCl}$		
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{TiO}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
$\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$		
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NH}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{BaF}_2 \downarrow + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$		
$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \downarrow$		
Heterogene Reaktion		
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaF}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$		
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{KHCO}_3 \downarrow$		
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		

Verdampfungskristallisation hängt auch hier die mittlere Korngröße u. a. von der Übersättigung ab.

Bei der homogenen Reaktionskristallisation reagieren ein oder mehrere Reaktanden mit einer oder mehreren Komponenten in einer flüssigen Phase. In Tabelle 7.2-1 sind einige Beispiele angegeben. Im Falle einer heterogenen Reaktion wird häufig ein Reaktand gasförmig zugeführt. Verfahrenstechnische Aspekte bei der Reaktionskristallisation wie Makro- und Mikromischen sowie Art und Ort der Zugabe der Reaktanden werden später diskutiert.

7.2.5 Kristallisierungsapparate

Die Auswahl und Auslegung von Kristallisierungsapparaten hängt u. a. von den Eigenschaften der beteiligten Phasen und der zum Mischen und Suspendieren erforderlichen Strömung ab.

Grundsätzlich kann hinsichtlich der Kristallisierungsapparate zwischen Lösungskristallisation und Kristallisation aus der Schmelze unterschieden werden. Die Verfahrensprinzipien der Schmelzkristallisation lassen sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen:

- Verfahren, bei denen meistens diskontinuierlich aus einer Schmelze an gekühlten Oberflächen zusammenhängende Kristallschichten abgeschieden werden, so dass die Restschmelze hiervon ohne weitere Trennoperation separiert werden kann.
- Verfahren, bei denen meistens kontinuierlich die gesamte Schmelze durch Abkühlen in eine Kristallsuspension überführt wird, die in einem weiteren Verfahrensschritt, oft durch eine mechanische Flüssigkeitsabtrennung, in Feststoff und Restschmelze getrennt wird.

Das vollständige Erstarren einer Schmelze, die sog. Solidifikation, soll hier nur erwähnt werden.

7.2.5.1 Kristallisation aus Lösungen

Wenn in einem Kristallisator Kristalle aus der Lösung kristallisiert werden, muss die Suspension vermischt und das Absetzen der Kristalle verhindert werden. Bezüglich der Umwälzung ist grundsätzlich zu unterscheiden, ob die ganze Suspension einschließlich grober Kristalle durch ein Umwälzorgan (Rührer, Axial- oder Radialpumpe) umgewälzt wird oder nur ein Teilstrom mit kleinen Kristallen unter ungefähr 100 µm. Im ersten Fall kommt es nämlich in der Regel zu mehr oder weniger starkem Abrieb insbesondere großer Kristalle. Da Abriebteilchen als

effektive sekundäre Kristallkeime wirken können, wird die Korngrößenverteilung eines technischen kristallinen Produktes und damit auch die mittlere Korngröße häufig von den Abriebsvorgängen mitbestimmt. Von den in Abb. 7.2-4 dargestellten typischen industriellen Kristallisatoren (Wöhlk und Hofmann 1984) zeichnet sich der Fließbettkristallisator dadurch aus, dass ein Suspensionsstrom mit nur kleinen Kristallen z. B. unter 100 µm über das Umwälzorgan (Pumpe) geleitet wird. Deshalb liefern Fließbettkristallisatoren in der Regel gröbere Kristalle als Rührwerks- und Forced Circulation (FC)-Apparate. FC- und Fließbettkristallisatoren bieten gegenüber Rührwerken den Vorteil, dass bei ihnen wegen der externen Wärmeaustauscher das Verhältnis aus Wärmeaustauschfläche zu Kristallisatorvolumen bei der Maßstabsvergrößerung beibehalten werden kann.

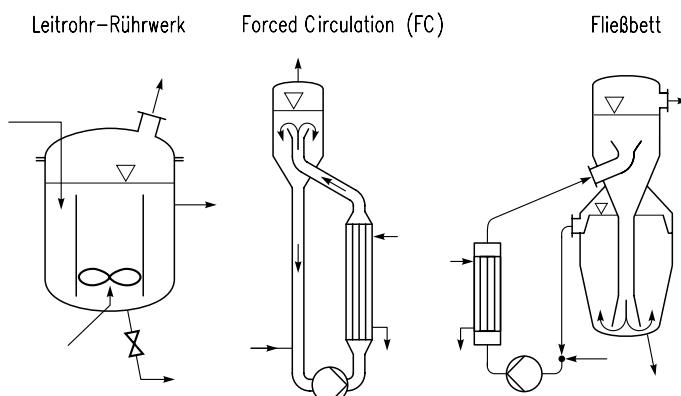


Abb. 7.2-4: Typische industrielle Kristallisatoren.

In den Abb. 7.2-5 und 7.2-6 (links) wird diese Aussage für Fließbettkristallisatoren erläutert. Es handelt sich dabei um klassierende Kristallisatoren mit äußerer Lösungsumwälzung, bei denen eine räumliche Trennung von Übersättigung und Wachstum angestrebt wird. In einer möglichst kristallfreien Zone wird die Lösung übersättigt, während in der Wachstumszone die Übersättigung an das Kristallisat abgegeben wird. Die Wachstumszone ist so ausgelegt, dass sich durch die Aufwärtsströmung ein Fließbett einstellt. Die Kristalle halten sich je nach ihrer Größe in bestimmten Schichten auf.

Abb. 7.2-5 zeigt einen Fließbett-Kühlungskristallisator mit externem Wärmetauscher. Hierin sind trotz der nur geringen zulässigen Temperaturdifferenzen –meist unter 2 K– zwischen umgewälzter Lösung und Kühlmittel hohe Wärmestromdichten erreichbar. Ein geringer Strom an warmer, konzentrierter Zulauflösung wird direkt in den viel größeren Zirkulationsstrom vor dem Wärmetauscher zugesetzt. Die im Wärmeaustauscher übersättigte Lösung tritt am Kristallisatorboden in den

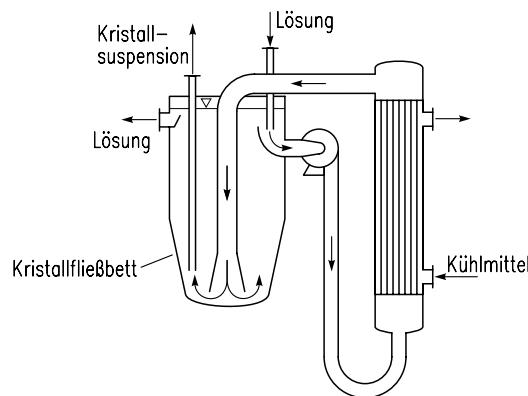


Abb. 7.2-5: Fließbett-Kühlungskristallisator mit Umwälzpumpe und außen liegendem Kühlerturm.

Kristallisationsraum ein und suspendiert das Kristallisat. Durch Erweiterung des Strömungsquerschnittes tritt eine Klassierung des Feststoffes ein. Die wachsenden Kristalle sinken entsprechend ihrer steigenden Sedimentationsgeschwindigkeiten in immer tiefere Schichten, bis sie schließlich in den Produktabzug gelangen.

Die Abb. 7.2-6 (links) zeigt diesen Kristallisatortyp als Verdampfungskristallisator. Verdampfungs- und Kristallisationsteil sind direkt zusammengebaut. Das Kristallisationsgefäß ist über die Zirkulationspumpe mit dem Wärmetauscher verbunden, und die Frischlösung wird in den Umwälzstrom eingespeist.

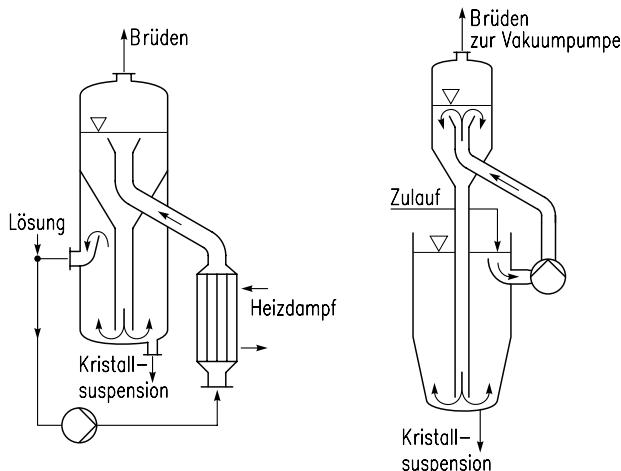


Abb. 7.2-6: Verdampfungskristallisator mit außen liegendem Heizregister (links) und Vakuumkristallisator mit getrenntem Kristallisations- und Ausdampfraum (rechts).

Beim Vakuumkristallisator nach Abb. 7.2-6 (rechts) fehlt der Wärmetauscher im Kristallisationsstrom. In diesem Bild ist die offene Bauweise dargestellt, bei welcher der Kristallisationsteil unter Umgebungsdruck steht. Der Druckunterschied zum Vakuumteil wird durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit kompensiert.

Die Abb. 7.2-7 (links) zeigt einen Vakuumkristallisator mit Aufströmung im Leitrohr und Stromstörern. Mit solchen Kristallisatortypen lässt sich das für die Erzeugung groben Kristallsats nötige Wachstum verwirklichen. Anstelle einer Zirkulationspumpe wie in den Abb. 7.2-5 und Abb. 7.2-6 ist im unteren Teil des Leitrohrs ein Umwälzorgan eingebaut. Die Haltebleche des Leitrohrs dienen als Stromstörer. Frischlösung wird direkt in das Leitrohr eingespeist. Das Kristallisat gelangt in die Nähe der Ausdampffläche, wo die Spitzen der Übersättigung auftreten. Feingut kann durch einen Überlauf im Ringraum abgezogen und aufgelöst werden (Feinkornauflösung). Durch ein Klassierrohr am unteren Ende des Kristallisators wird Grobgut einer engen Korngrößenverteilung abgetrennt.

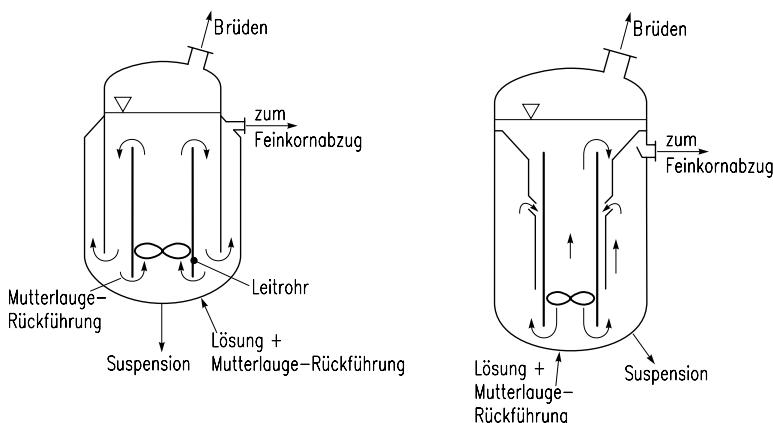


Abb. 7.2-7: Kontinuierlich betriebene Leitrohr-Kristallisatoren mit Feinkornauflösung; links: Draft-Tube-Baffled (DTB); rechts: Wirbelkristallisator Typ Messo.

Im Wirbelkristallisator nach Abb. 7.2-7 (rechts) mit zwei konzentrischen Rohren, einem unteren Leitrohr mit Umwälzorgan und einem äußerem Ejektorrohr und umlaufenden Spalt treten zwei Suspensionskreisläufe auf. Im inneren Kreislauf mit schneller Aufströmung im inneren Leitrohr und hoher Übersättigung an der Ausdampffläche liegt vorwiegend feines Gut vor. Durch die im Ringraum abströmende Lösung wird über den Ejektor ein äußerer Kreislauf mit Klassierzone im unteren Mantelraum hervorgerufen. In diesem äußeren Mantelraum bildet sich ein klassierendes Fließbett aus, in dem vorzugsweise gröbere Kristalle vorliegen; feinere

Kristalle werden ausgetragen und über den Ejektorspalt in den inneren Kreislauf eingezogen. Durch einen Lösungsoberlauf oberhalb der Klassierzone kann der Kristallgehalt beeinflusst werden. Frischlösung wird direkt in das Leitrohr gespeist. Das Produkt wird aus der Klassierzone abgezogen. Die Arbeitsweise des Kristallisators ist durch eine Vielzahl von Steuerungsmöglichkeiten (z. B. Rührerdrehzahl, Lösungsoberlauf, Ejektoreinstellung) sehr variabel.

Die Abb. 7.2-8 zeigt einen liegenden, mehrstufigen Kristallisator, der für die Vakuumkühlungskristallisation geeignet ist. Durch mehrere Zwischenwände sind die Dampfräume voneinander getrennt; die Lösungsräume sind so miteinander verbunden, dass die Suspension von Stufe zu Stufe fließt. Die Frischlösung wird in die erste Stufe eingespeist und in Folge des von Stufe zu Stufe sinkenden Druckes ständig weiter abgekühlt. Das Produkt wird in der letzten Stufe abgezogen, die beim niedrigsten Druck arbeitet. Dampfstrahler halten die verschiedenen Unterdrücke aufrecht. In vielen Fällen wird in den einzelnen Stufen eine Flüssigkeitsbewegung durch Einperlen von Gas (Luft) erzeugt.

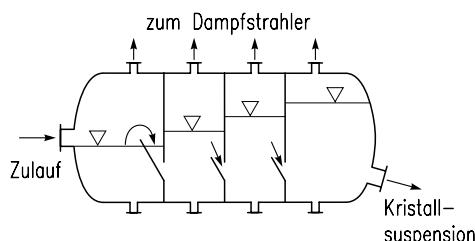


Abb. 7.2-8: Liegender 4-stufiger Vakuumkristallisator.

7.2.5.2 Kristallisation aus Schmelzen

Wie bereits erwähnt, s. Abschnitt 7.1.2, ist der Begriff *Schmelz* nur unzureichend von dem Begriff *Lösung* abgrenzen. Als Schmelze werden im allgemeinen Sprachgebrauch die flüssigen Phasen im Randbereich von Phasendiagrammen bezeichnet. Als Lösung werden diejenigen flüssigen Gemische bezeichnet, in denen neben den auszukristallisierenden Komponenten eine oder mehrere weitere Komponenten in nennenswerten Anteilen vorliegen. Aus prozesstechnischer Sicht unterscheiden sich Lösung und Schmelze dadurch, dass eine Schmelze schon durch moderate Temperaturabsenkung unter die Liquiduslinie weitgehend erstarrt werden kann. Bei einer Lösung hingegen müssen mitunter erhebliche Temperaturdifferenzen oder Eindampfverhältnisse realisiert werden, damit technisch sinnvolle Kristallismengen anfallen.

In der Technik kommen Schmelzen als flüssige Reaktionsprodukte meist nach vorangegangenen Reinigungsoperationen (Rektifikation, Extraktion, etc.) vor. Falls

die Reinheit der Schmelze ausreichend für die weitere Verarbeitung ist, so ist die Schmelze für Transport und Lagerung meist nur noch auf Umgebungstemperatur abzukühlen. Wird bei der Abkühlung allerdings die Liquidus-Linie unterschritten, so erstarrt die Schmelze. Damit die erstarrte Schmelze als Feststoff handhabbar, das heißt beispielsweise dosierfähig bleibt, erfolgt die Erstarrung meist mit Kühlwalzen oder Kühlbändern, von denen sie als erstarrter und zu Schuppen gebrochener Film oder beispielsweise als Pastillen abgenommen werden kann. Dieser Prozess bringt trotz Animpfung mitunter erhebliche Probleme hinsichtlich der Erstar rungszeit und Kristallinität mit sich. Er soll jedoch im Folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Vielmehr soll im Folgenden die Kristallisation aus der Schmelze als Reinigungsverfahren detaillierter betrachtet werden. Diese Aufgabe fällt der Kristallisation dann zu, wenn das Reaktionsprodukt in den vorangegangenen Reinigungsoperatio nen (Rektifikation, Extraktion, ...) nicht die erforderliche Reinheit erreicht hat. Neben den Kosten kann eine Ursache für diese unbefriedigende Reinigungswir kung der vorherigen Trennstufen darin liegen, dass das Stoffsysteem einen azeotropen Punkt aufweist, oder dass es im Falle von Monomeren mit zunehmender Rein heit chemisch instabil wird und zu polymerisieren beginnt.

In Abb. 7.2-9 ist das Phasendiagramm für ein eutektisch erstarrendes binäres Gemisch ohne Mischkristallbildung dargestellt. Mit Hilfe des Hebelgesetzes erkennt man, dass bei zunehmend reinen Schmelzen schon bei geringer Abkühlung unter die Liquidus-Temperatur erhebliche Mengen an Feststoff ausfallen. Entsprechend dem gezeigten Phasendiagramm für ein binäres Stoffsysteem ohne Mischkris tallbildung sollte dieser Feststoff idealer Weise hochrein sein. Der thermodynamische Verteilungskoeffizient für eine Verunreinigungskomponente i , die in den Fest stoff eingebaut wird, ist in diesem Fall definiert durch

$$k_i = x_i/y_i \quad (7.2-1)$$

und beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Verunreini gungsgehalt x_i im Feststoff und dem Verunreinigungsgehalt y_i in der Lösung. Das thermodynamische Gleichgewicht wird nur bei vernachlässigbarer Kristallwachstumsgeschwindigkeit $v \rightarrow 0$ erreicht. Bei Stoffsystemen ohne Mischkristallbil dung sollte dieser Verteilungskoeffizient idealer Weise Null sein. In der Realität allerdings wird der auskristallisierte Feststoff jedoch nicht einen Verteilungskoeffi zienten von Null aufweisen. Wie im Folgenden geschildert wird, liegen die Ursachen dafür in der Kinetik des Stofftransports während der Kristallisation, in der Morphologie der entstandenen Kristalle und in der verwendeten Kristallisat ions-Technologie begründet (Wintermantel und Wellinghoff 2001).

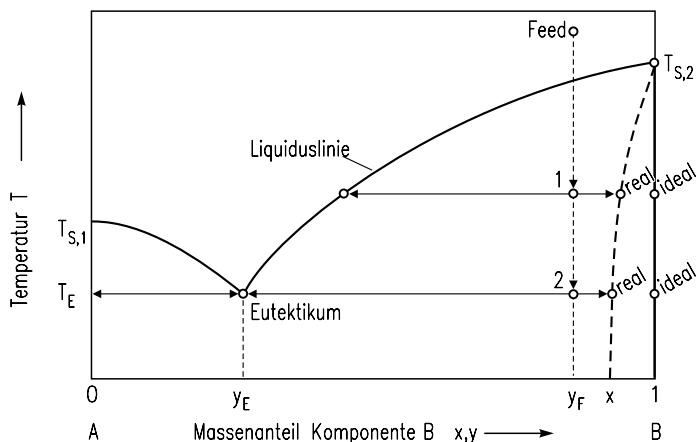


Abb. 7.2-9: Phasendiagramm.

In der Technik haben sich zwei Verfahren zu Reinigung von Schmelzen durch Kristallisation durchgesetzt (Abb. 7.2-10). Es sind dies die Schicht- und die Suspensionskristallisation. Während bei der Schichtkristallisation die abzuführende Wärme immer durch eine Apparatewand abgeführt wird und sich an dieser Wand eine Kristallschicht bildet, so erfolgt bei der Suspensionskristallisation die Wärmeabfuhr entweder über Apparatewände oder über Siedekühlung. Damit es im Falle der Wandkühlung bei der Suspensionskristallisation nicht zur Bildung einer Kristallschicht an der kalten Wand kommen soll, wird diese mitunter in regelmäßigen Abständen mechanisch gereinigt (Kratzkühler). Für die Schichtkristallisation haben sich sowohl durchströmte Rohrbündelapparate wie auch mit ruhender Schmelze betriebene Plattenapparate bewährt.

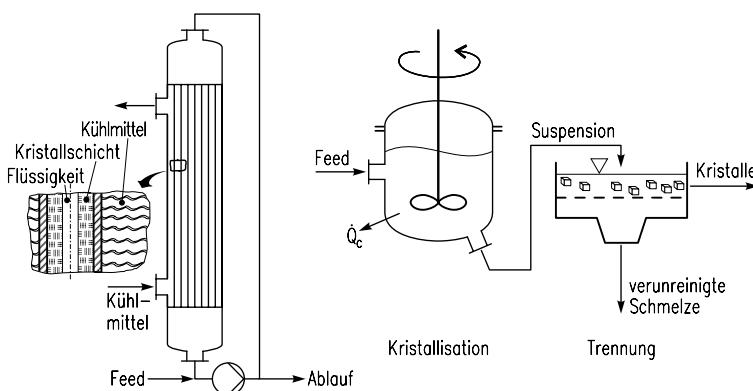


Abb. 7.2-10: links: Schichtkristallisation; rechts: Suspensionskristallisation.

Bei jedem der Stofftrennung dienenden Kristallisierungsverfahren müssen nach erfolgter Kristallisation die Kristalle von der Restschmelze (Mutterlauge) getrennt werden, um die gewünschte Reinigungswirkung zu erreichen. Dies geschieht bei der Schichtkristallisation indem die Restschmelze abgelassen, gesondert aufgefangen und anschließend die Kristallschicht abgeschmolzen wird (Abb. 7.2-11). Bei der Suspensionskristallisation erfolgt die Fest-flüssig Trennung entweder in herkömmlichen Filtrations- oder Sedimentationsapparaten, mit oder ohne Unterstützung durch Zentrifugalkräfte. Ein weiterer und bei der Suspensionskristallisation wiederholt diskutierter Apparat zur Fest-flüssig Trennung ist die Waschkolonne. (Arkenbout 1995)

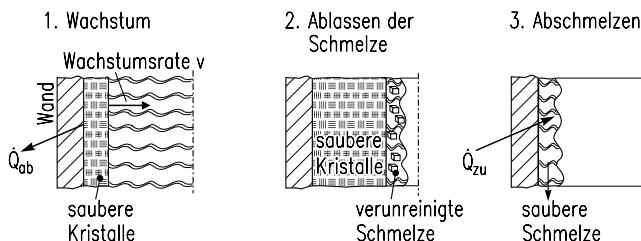


Abb. 7.2-11: Prinzip der Reinigung durch Schichtkristallisation.

Die Kinetik des Stofftransports verhindert, dass ein wachsender Kristall den thermodynamisch möglichen Verteilungskoeffizienten erreicht. In Abb. 7.2-12 ist erkennbar, dass sich die Verunreinigungen vor einer wachsenden Kristallfläche (*Phasengrenze Ph*) aufpegeln. Wegen des einseitigen Stoffübergangs reichert sich die Verunreinigung an der wachsenden Phasengrenze zu $y_{i, Ph}$ an. Die obige Definition des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten liefert nun $k_{i,0} = x_i / y_{i, Ph}$. Da der Massenanteil an Verunreinigung in der Schmelze an der Phasengrenze $y_{i, Ph}$ messtechnisch nicht zugänglich ist, wird ein effektiver Verteilungskoeffizient $k_{i, eff}$

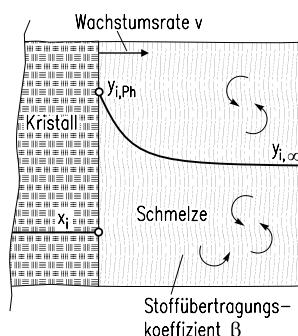


Abb. 7.2-12: Konzentrationsprofil und Verteilungskoeffizient an einem wachsenden Einzelkristall.

eingeführt. Nach (Burton et al. 1953) hängt er vom Verhältnis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit v zum Stoffübergangskoeffizienten β , sowie von $k_{i,0}$ folgendermaßen ab:

$$k_{i,eff} \equiv \frac{x_i}{y_{i,\infty}} = \frac{k_{i,0}}{k_{i,0} + (1 - k_{i,0}) \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot \rho_s}{\beta \cdot \rho_L}\right)}. \quad (7.2-2)$$

Für realistische Stoffübergangskoeffizienten β zeigt Abb. 7.2-13, wie der effektive Verteilungskoeffizient von der Kristallwachstumsrate abhängt. Bei entsprechender Kristallwachstumsrate verschwindet also die Reinigungswirkung des Kristallisationsschrittes sogar vollständig. Insbesondere bei der Schichtkristallisation werden allerdings zur Erreichung hoher flächenspezifischer Produktionsraten hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten angestrebt.

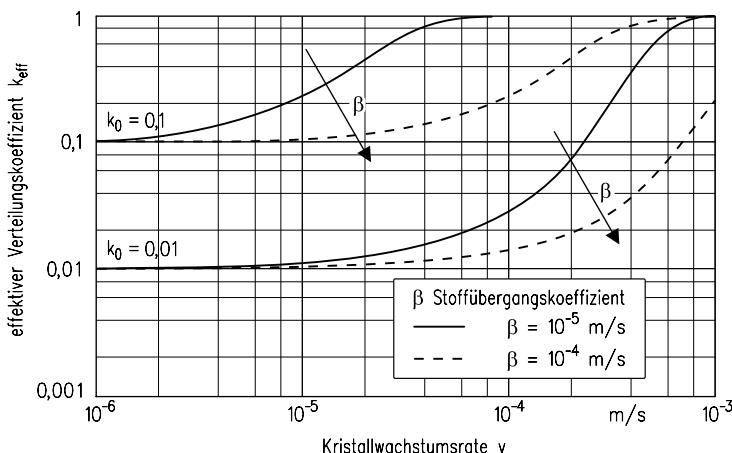


Abb. 7.2-13: Effektiver Verteilungskoeffizient.

Sieht man sich eine Kristallschicht unter dem Mikroskop an, so stellt man fest, dass diese aus Kristalliten besteht, die durch Korngrenzen voneinander getrennt werden (Abb. 7.2-14). In diesen Korngrenzen, aber auch in den Kristallen selbst kann unreinigte Mutterlauge eingeschlossen werden. Somit kommt es in realen Kristallschichten zu einer weiteren Verschlechterung der Reinigungswirkung im Vergleich zur thermodynamisch möglichen. (Wintermantel 1986) konnte zeigen, dass dieser Einfluss der Kristallmorphologie durch den dimensionslosen Ausdruck

$$\frac{y_{i,\infty}}{1 - y_{i,\infty}} \cdot \left(\exp\left[\frac{v \cdot \rho_s}{\beta \cdot \rho_L}\right] - 1 \right) \quad (7.2-3)$$

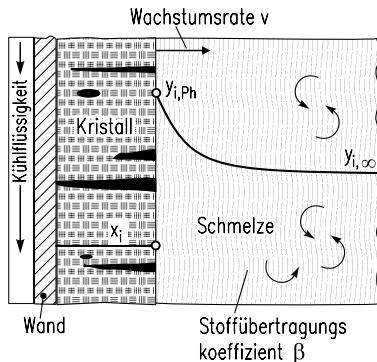


Abb. 7.2-14: Konzentrationsprofil und Verteilungskoeffizient an einer Kristallschicht.

erfasst werden kann. Dieser Ausdruck eignet sich gut für eine geschlossene Darstellung gemessener Verteilungskoeffizienten, s. Abb. 7.2-15. Neben Stoffübergang und Morphologie spielt auch die Ausführung der Anlage hinsichtlich beispielsweise ihrer Restentleerbarkeit von verunreinigter Restschmelze eine wichtige Rolle für den erzielbaren Reinigungseffekt. Eventuell führen Wasch- und Schwitzschritte zu einer wesentlichen Verbesserung der Reinigungswirkung.

Da in einem technischen Apparat die Verunreinigung der Restschmelze während des Kristallisierungsschrittes ansteigt, steigt auch die Verunreinigung einer Kristallschicht mit zunehmendem Kristallisierungsfortschritt $r_f \equiv M_S/M_{L0}$ an. Hierbei sind M_S die Masse an Kristallisat und M_{L0} die Ausgangsmasse an Schmelze. Dieser Effekt kann durch Bilanzierung ermittelt werden und wird in folgender Gleichung berücksichtigt:

$$k_{i,int} \equiv \frac{x_i}{y_{i,0}} = \frac{1 - (1 - r_f)^{k_{i,eff}}}{r_f} \quad (7.2-4)$$

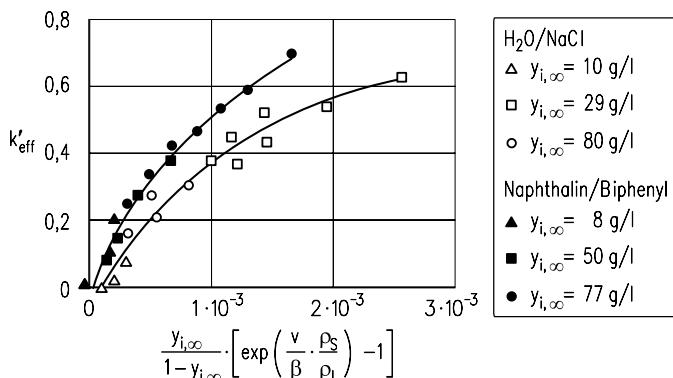


Abb. 7.2-15: $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ und Naphthalin/Biphenyl: Effektiver Verteilungskoeffizient.

In ihrer graphischen Darstellung (Abb. 7.2-16) zeigt diese Gleichung, dass bei zu hohem Kristallisierungsfortschritt die Reinigungswirkung verschwindet.

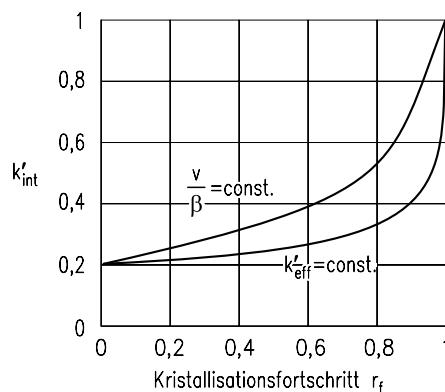


Abb. 7.2-16: Integraler Verteilungskoeffizient.

Bei der Auslegung einer technischen Anlage zur Reinigung einer Schmelze durch Suspensions- oder Schichtkristallisation hat man also neben der Wachstumsgeschwindigkeit, dem Stoffübergangskoeffizienten auch den Kristallisierungsfortschritt als zu optimierenden Parameter festzulegen. Häufig erreicht man mit einer Kristallisierungsstufe nicht die geforderte Reinheit oder wegen des limitierten Kristallisierungsfortschritts in einer Stufe nicht die geforderte Ausbeute. In diesen Fällen muss die Kristallisation mehrstufig durchgeführt werden. Das prinzipielle Schaltbild eines solchen mehrstufigen Verfahrens ist in Abb. 7.2-17 dargestellt. Das Kristallisat einer Stufe wird wieder aufgeschmolzen und in weiteren Stufen erneut kristallisiert. Ebenso verfährt man mit der aus einer Stufe anfallenden verunreinigten Restschmelze. Im unteren Teil von Abb. 7.2-17 ist die technische Realisierung für den Fall der Schichtkristallisation dargestellt. Es gibt nur einen Kristallisator und die erhaltenen Schmelzen werden in Tanks zwischengelagert, aus denen sie entsprechend einem programmierten Prozessablauf für eine weitere Kristallisation entnommen werden. Im Falle der mehrstufigen Suspensionskristallisation reicht es nicht, einen Kristallisierungsapparat zu haben. Vielmehr werden anstelle des einen – beispielsweise als durchströmtes Rohrbündel oder als statisch betriebener Plattenapparat ausgeführten – Kristallisierungsapparates eine Kombination aus Suspensionskristallisator, Fest/flüssig-Trennapparat und Aufschmelzer benötigt.

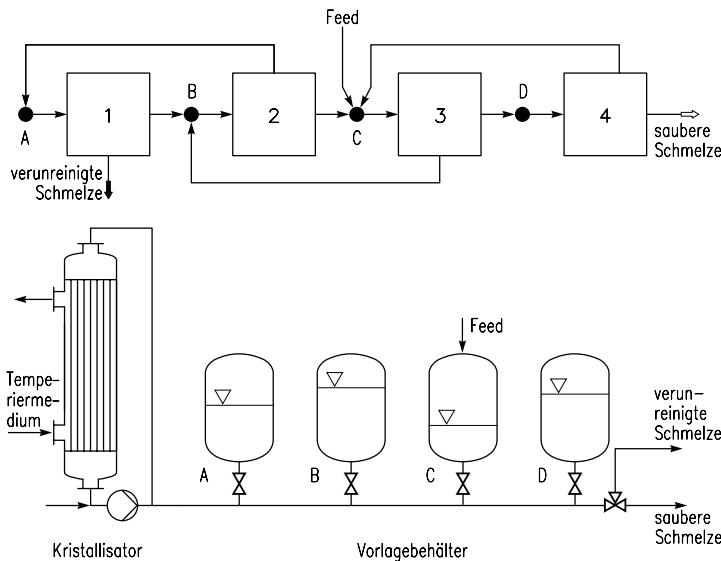


Abb. 7.2-17: Mehrstufenverfahren: Prinzip des Prozesses (oben) und die technische Durchführung als Schichtkristallisation (unten).

7.3 Bilanzen

Die Auslegung von Kristallisatoren basiert zunächst auf Massen- und Energiebilanzen. Es sollen hier die Bilanzen für kontinuierlich und stationär betriebene Kristallisationsapparate formuliert werden, und zwar am Beispiel eines Rührwerkskristallisators. Da es nicht nur darauf ankommt, ein Produkt mit ausreichender Reinheit zu erzeugen, sondern überdies eines mit bestimmter Korngrößenverteilung, mittleren Korngröße und einer gewünschten Kornform, ist es erforderlich, die Zahl neugebildeter Kristallkeime und damit auch die Kristallzahl zu kontrollieren.

7.3.1 Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators

In der Kristallisationstechnik ist es üblich, neben Massenbrüchen und -beladungen auch Massenkonzentrationen c in kg/m^3 zu verwenden. In Abb. 7.3-1 ist ein kontinuierlich betriebener Rührwerkskristallisator dargestellt. Im stationären Fall ist der in den Kristallisator eintretende Massenstrom \dot{L}_0 der Lösung mit der Konzentration c_0 gleich der Summe der Massenströme der Brüdendampfmenge $\Delta\dot{L}_r$ (Index 'r' für reines Lösungsmittel) und des Suspensionsstromes \dot{M}_{sus} :

$$\dot{L}_0 = \Delta\dot{L}_r + \dot{M}_{sus}. \quad (7.3-1)$$

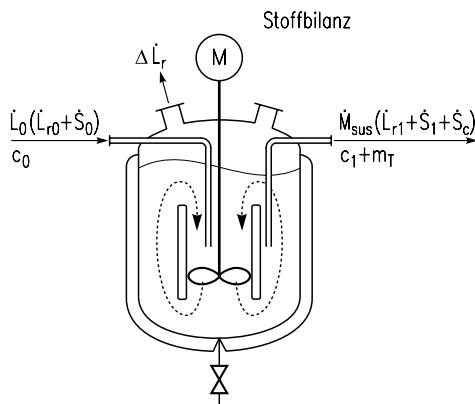


Abb. 7.3-1: Stoff- und Massenbilanz eines kontinuierlich betriebenen Kristallisators.

Es wird hier angenommen, dass der Brüdendampf keinen gelösten Stoff enthält und keine Tröpfchen der Lösung mitgerissen werden. Der austretende Suspensionsstrom besteht aus Lösung der Konzentration c_1 und Kristallen, deren Suspensionsdichte m_T sei (in kg Kristall / m^3 Suspension). Die Bilanz des gelösten Stoffes lautet mit φ_T als dem Volumenanteil der Kristalle in der Suspension:

$$\dot{V}_0 \cdot c_0 = \dot{V}_{sus} \cdot (1 - \varphi_T) \cdot c_1 + \dot{V}_{sus} \cdot \varphi_T \cdot \rho_c. \quad (7.3-2)$$

Oder mit $\dot{M}_{sus} = \dot{V}_{sus} \cdot \rho_{sus}$

$$\dot{L}_0 \cdot \frac{c_0}{\rho_{L,0}} = \frac{\dot{M}_{sus}}{\rho_{sus}} \cdot [(1 - \varphi_T) \cdot c_1 + m_T]. \quad (7.3-3)$$

Hierin ist die Größe ρ_c die Dichte der kompakten Kristalle, also die Feststoffdichte. Wenn die Suspensionsdichte (in industriellen Kristallisatoren ist häufig $m_T < 200 \text{ kg/m}^3$) viel kleiner als die Dichte der Suspension ρ_{sus} ist, und wenn die Dichten ρ_L und ρ_{sus} der eintretenden Lösung bzw. der Suspension angenähert gleich sind, liefert eine Kombination der Gleichungen (7.3-1) und (7.3-3):

$$\frac{c_0}{1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0} - c_1 - m_T \approx 0. \quad (7.3-4)$$

Hierin ist die Größe $\Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0$ das Verdampfungsverhältnis s , welches bei Kühlungskristallisatoren Null ist. In diesem Sonderfall gilt:

$$c_0 - c_1 - m_T \approx 0. \quad (7.3-5)$$

In Kühlungskristallisatoren fällt also bei gleichbleibender Dichte der Lösung die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_1$ als volumenbezogene Kristallisatmenge m_T aus:

$m_T = (c_0 - c_1)$. (Im Falle eines absatzweise betriebenen Kühlungskristallisators würde man mit der Anfangskonzentration c_α und der Endkonzentration c_ω die Suspensionsdichte $m_T = (c_\alpha - c_\omega)$ erhalten.)

Die Differenz

$$\Delta c_0 = c_0 \cdot \frac{1}{1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0} - c^* \quad (7.3-6)$$

ist eine rechnerische Übersättigung, welche in einem ideal vermischten Kristallisator überall vorliegen würde, wenn weder Keimbildung noch Kristallwachstum auftreten. In Wirklichkeit liegt im ideal vermischten Apparat nur die Übersättigung $\Delta c < \Delta c_0$ vor, deren Größe vor allem durch die Kinetik (Keimbildung und Wachstum) bestimmt ist. Beim kontinuierlich betriebenen Kristallisator soll Δc zeitlich und auch örtlich möglichst konstant und optimal sein. Die Sättigungskonzentration c^* hängt gemäß der Löslichkeitskurve $c^* = f(T)$ von der Temperatur T ab, deren Wert sich aus der Energiebilanz ermitteln lässt. Die tatsächlich auftretende Übersättigung Δc ist die für das Kristallwachstum maßgebliche Triebkraft. Sie lässt sich bei bekannter Löslichkeitskurve $c^* = f(T)$ aus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der tatsächlichen Temperatur und der zur Konzentration $c = c^* + \Delta c$ gehörigen Sättigungstemperatur ermitteln:

$$\Delta c = \frac{dc^*}{dT} \cdot \Delta T. \quad (7.3-7)$$

Handelt es sich um Stoffsysteme mit großer Kristallwachstumsgeschwindigkeit, ist die Übersättigung häufig viel kleiner als die Suspensionsdichte m_T . In diesem Sonderfall ist die Größe m_T angenehert gleich der rechnerischen Eintrittsübersättigung Δc_0 :

$$m_T \approx \Delta c_0 = \frac{c_0}{[1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0]} - c^*. \quad (7.3-8)$$

Beim diskontinuierlich betriebenen Kristallisator würde sich mit $c_\omega \approx c_\omega^*$ der Zusammenhang

$$m_T \approx \Delta c_0 = \frac{c_\alpha}{[1 - \Delta L_r / L_\alpha]} - c_\omega^* \quad (7.3-9)$$

ergeben, wobei L_α die anfängliche Lösungsmenge darstellt und ΔL_r die abgedampfte Brüdenmenge.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Formulierung von Stoffbilanzen tritt auf, wenn Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingebaut werden. Dies gilt insbeson-

dere für wässrige Lösungen, welche Hydrate als Kristallisate bilden. Als Hydrat bezeichnet man das Kristallisat einschließlich des gebundenen Lösungsmittels, bei wässrigen Lösungen also einschließlich des Kristallwassers. Versteht man unter S_{hyd} die Masse des Hydrats, so lässt sich die Anhydratmasse S_c unter Berücksichtigung der molaren Masse \tilde{M} des kristallwasserfreien Stoffes und derjenigen des Hydrats \tilde{M}_{hyd} berechnen:

$$S_c = S_{hyd} \cdot \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_{hyd}}. \quad (7.3-10)$$

Weiterhin gilt:

$$\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M} = \frac{\text{kg im Kristall gebundenes Lösungsmittel}}{\text{kmol lösungsmittelfreies Kristallisat}}. \quad (7.3-11)$$

Also sind im Kristall ($\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}$) kg Lösungsmittel pro kmol lösungsmittelfreien Kristalles enthalten. Hieraus folgt:

$$\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} = \frac{\text{kg im Kristall gebundenes Lösungsmittel}}{\text{kg lösungsmittelfreies Kristallisat}}. \quad (7.3-12)$$

Die Bilanz des zu kristallisierenden Stoffes gemäß Abb. 7.3-1 liefert:

$$\dot{S}_0 = \dot{S}_1 + \dot{S}_c, \quad (7.3-13)$$

oder mit der Beladung Y in $\frac{\text{kg gelöster Stoff}}{\text{kg Lösungsmittel}}$ auch:

$$\dot{S}_c = \dot{S}_0 - \dot{S}_1 = Y_0 \cdot \dot{L}_{r0} - Y_1 \cdot \dot{L}_{r1}. \quad (7.3-14)$$

Dabei soll der Index r angeben, dass es sich um reines Lösungsmittel handelt. Eine Lösungsmittelbilanz ergibt

$$\dot{L}_{r0} = \dot{L}_{r1} + \Delta \dot{L}_r + \dot{S}_c \cdot \left[\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} \right]. \quad (7.3-15)$$

Schließlich erhält man folgendes Ergebnis, welches sich sowohl mit Beladungen Y [$\text{kg gelöster Stoff/kg Lösungsmittel}$] wie auch mit Massenanteilen y [$\text{kg gelöster Stoff/kg Lösung}$] formulieren lässt:

$$S_c = \frac{\dot{L}_{r0} \cdot \left(Y_0 - Y_1 \cdot \left[1 - \frac{\Delta \dot{L}_r}{\dot{L}_{r0}} \right] \right)}{1 - Y_1 \cdot \left[\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} \right]} = \frac{\dot{L}_0 \cdot (y_0 - y_1) + \Delta \dot{L}_r \cdot y_1}{1 - y_1 \cdot \frac{\tilde{M}_{hyd}}{\tilde{M}}}. \quad (7.3-16)$$

Die Masse an lösungsmittelhaltigem Kristallisat (bei wässrigen Lösungen an Hydrat) ergibt sich dann zu:

$$S_{hyd} = S_c \cdot \frac{\tilde{M}_{hyd}}{\tilde{M}}. \quad (7.3-17)$$

Die maximale Kristallisatmasse wird dann erzeugt, wenn die austretende Lösung mit der Gleichgewichtskonzentration c_1^* , respektive Gleichgewichtsbeladung Y_1^* , respektive Gleichgewichtsmassenanteil y_1^* austritt, also wenn $c_1 = c_1^*$, respektive $Y_1 = Y_1^*$, respektive $y_1 = y_1^*$ ist.

Im Sonderfall der Kühlungskristallisation ($\Delta \dot{L}_r = 0$) und bei lösungsmittelfreiem Kristallisat ($\tilde{M}_{hyd}/\tilde{M} = 1$) vereinfacht sich die Stoffbilanz für den gelösten Stoff zu:

$$S_c = L_{r0} \cdot (Y_0 - Y_1) = L_0 \cdot \left(\frac{y_0 - y_1}{1 - y_1} \right). \quad (7.3-18)$$

Sind in einem Lösungsmittel zwei Stoffe gelöst, bietet sich zur Darstellung des Kristallisationsvorganges das Dreieckskoordinatennetz an. Die Ausbeute und die Zusammensetzung des Kristallisats lassen sich aus der Mischungsregel bestimmen. Dies wird im Dreieckskoordinatennetz der Abb. 7.3-2 erläutert. Es enthält oben ein Untersättigungsgebiet. In den beiden Zweiphasengebieten GCD und BED befinden sich eine Lösung und ein fester Stoff im Gleichgewicht. Im Dreiphasengebiet GBD treten neben der Lösung entsprechend dem Punkt D feste Kristallitate aus beiden Komponenten auf.

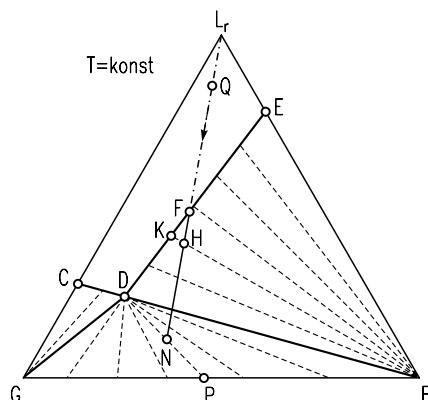


Abb. 7.3-2: Kristallisationsvorgang im Dreieckskoordinatennetz.

Der Kristallisationsvorgang wird anhand einer Verdampfungskristallisation beschrieben. Liegt z. B. eine Lösung entsprechend Punkt Q vor und wird sie eingedampft, ändert sie sich gemäß einer Konjugationslinie durch die Punkte L_r und Q. Im Punkt F werden die ersten Kristalle ausgeschieden, welche aus dem Stoff B bestehen. Wird der Punkt H erreicht, sind mehr Kristalle ausgefallen, und die Lösung ist an B verarmt, entsprechend der Änderung von F nach K. Wird schließlich die Verbindungsline DB überschritten, gelangt man in das Dreiphasengebiet. Dann fallen auch Kristalle des Stoffes G aus. Die Mengenanteile der Kristallsorten G und B und der Lösung entsprechend Punkt D lassen sich für jeden Punkt im Dreiphasengebiet durch zweimaliges Anwenden der Mischungsregel oder des Hebelgesetzes ermitteln. So zerfällt z. B. der Punkt N in die Lösung D und in ein Gemenge entsprechend Punkt P. Dieses Gemenge kann wiederum gemäß dem Hebelgesetz in die beiden Kristallitate G und B zerlegt werden. Wendet man die Mischungsregel auf die Punkte der Konjugationslinie an, lässt sich die auf die Lösung oder auf die Kristalle bezogene Menge an verdampftem Lösungsmittel ermitteln.

Die mittlere Korngröße eines im kontinuierlich betriebenen Kristallisator erzeugten Produktes hängt entscheidend von der mittleren Übersättigung, der mittleren Aufenthaltsdauer der Kristalle im Apparat und dem Abriebsverhalten des Kristallitates ab. Darüber hinaus können lokale und momentane Übersättigungsspitzen entscheidend sein. Je größer die mittlere Verweilzeit der Suspension im Apparat ist, umso niedriger ist die mittlere Übersättigung und umso kleiner auch die Kristallwachstums geschwindigkeit und vor allem die Keimbildungsrate (Mersmann 2001).

7.3.2 Stoffbilanz des Batch-Kristallisators

Die Übersättigung in einem diskontinuierlich betriebenen Kristallisator lässt sich, wenn $(dc^*/dT) > 0$ ist, durch Kühlung, Verdampfen von Lösungsmittel oder durch beide Maßnahmen (Druckabsenkung, Vakuumkristallisation) erzielen. Wenn nur eine Komponente kristallisiert, lautet die Stoffbilanz dieser Komponente mit der Suspensionsdichte $m_T = \rho_c \cdot \varphi_T$ oder dem Volumenanteil $\varphi_T = m_T/\rho_c$ der Kristalle

$$(1 - \varphi_T) \cdot V_{sus} \cdot \left(\frac{dc^*}{dT} \right) \cdot \frac{dT}{dt} + V_{sus} \cdot \left(1 - \frac{c^*}{\rho_c} \right) \cdot \frac{dm_T}{dt} + \dots \\ \dots + [\varphi_T \cdot \rho_c + (1 - \varphi_T) \cdot c^*] \cdot \frac{dV_{sus}}{dt} = 0. \quad (7.3-19)$$

Diese Bilanz ist nur gültig, solange die Übersättigung Δc sehr klein im Vergleich zur Sättigungskonzentration c^* ist. Es ist zweckmäßig, einen Batch-Kristallisator

zu impfen und nach einem vorgegebenem Temperaturprogramm so zu kühlen, dass die Kristallwachstumsgeschwindigkeit G während der Abkühlung konstant bleibt. Dies dient dazu, die spontane primäre Keimbildung und ihren schädlichen Einfluss auf die Produktqualität zu vermeiden. Es wird nun unterstellt, dass die monodisperse, volumenbezogene Impfmasse m_s [kg Impfgut / m³ Lösung] dann in den Kristallisator gegeben wird, wenn die Lösung gerade gesättigt ist. Mit

$$m_s = \frac{N_s \cdot \alpha \cdot L_s^3 \cdot \rho_c}{V_{sus}} \quad \text{und} \quad m_T = \frac{N_s \cdot \alpha \cdot L_s^3 \cdot \rho_c}{V_{sus}} \quad (7.3-20)$$

erhält man mit N_s als der Gesamtzahl der Impfkristalle und L_s als deren Durchmesser schließlich

$$m_T = m_s \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^3 \quad \text{und} \quad (7.3-21)$$

$$\frac{dm_T}{dt} = \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2. \quad (7.3-22)$$

Aus Gleichung (7.3-22) erkennt man, dass die Suspensionsdichte m_T zu Beginn nur langsam, dann aber mit der Zeit immer stärker zunimmt, weil die verfügbare Kristalloberfläche entsprechend ansteigt. Wenn die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit G und damit auch die Übersättigung Δc als deren Triebkraft während der ganzen Batchzeit konstant bleiben sollen, müssen die Kühlrate $\dot{T} = (dT/dt)$ bzw. die Verdampfungsrate $\Delta\dot{L}_r$ mit der Zeit zunehmen. Ohne Verdampfung folgt für die Kühlrate \dot{T} :

$$\dot{T} = - \left(\frac{\frac{1 - \frac{c^*}{\rho_c}}{1 - \left(\frac{m_s}{\rho_c}\right) \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^3} \cdot \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{\left(\frac{dc^*}{dT}\right) \cdot L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2}{\left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^3} \right). \quad (7.3-23)$$

Wenn bei der Verdampfungskristallisation die Temperatur konstant bleibt, ergibt sich für die Verdampfungsrate des reinen Lösungsmittels (Index r):

$$\Delta\dot{L}_r = \frac{M_{sus,\alpha}}{c^*} \cdot \left(1 - \frac{c^*}{\rho_c}\right) \cdot \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2. \quad (7.3-24)$$

Hierin ist $M_{sus,\alpha}$ die Suspensions-(oder Lösungs-)masse zu Beginn des Prozesses. Bei einer Vakuumkristallisation überlagern sich beide Prozesse. Bei Abwesenheit jeglicher Wachstumsdispersion, wenn also alle Keime und Kristalle gleich schnell

mit $G = (dL/dt)$ wachsen, ergäbe sich ein monodisperses Kristallisat mit der Korngröße $L = L_s + G \cdot \tau$ nach der Batchzeit τ .

Betont sei, dass bei einem realen Kristallisator die Prämisse monodispersen Impfgutes sowie des Fehlens von Keimbildung und Wachstumsdispersion nicht zutrifft. Die Bildung sekundärer Keime durch Abrieb kann die Batchzeit bei zeitlich konstanter Übersättigung wesentlich verkürzen.

In Abb. 7.3-3 ist die Suspensionsdichte m_T über der Zeit t aufgetragen. Der Verlauf ist nicht nur von der Zeit, sondern auch von den Parametern mittlere Übersättigung und Strömungsintensität abhängig. Bei erhöhter mittlerer Übersättigung Δc steigt die Kurve steiler von m_s bis $m_{T,\omega}$ an, das heißt in kürzerer Zeit. Anders gesprochen verkürzt sich also die Batchzeit für große Parameter Δc . Der Parameter Strömungsintensität ist ein Maß für die mechanische Belastung durch Rotorumfangsgeschwindigkeit und spezifische Leistung. Große Strömungsintensität führt zu einer hohen sekundären Keimbildung. Ebenso wie für große Δc , verkürzt sich deshalb die Batchzeit auch für größere Strömungsintensitäten. Bei dieser Verkürzung der Batchzeit nimmt zugleich die mittlere Korngröße L_{50} ab, also auch in Richtung größerer Strömungsintensitäten. Die mittlere Übersättigung Δc ist zeitlich möglichst konstant zu halten, was gleichbedeutend mit angenähert konstanter Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist.

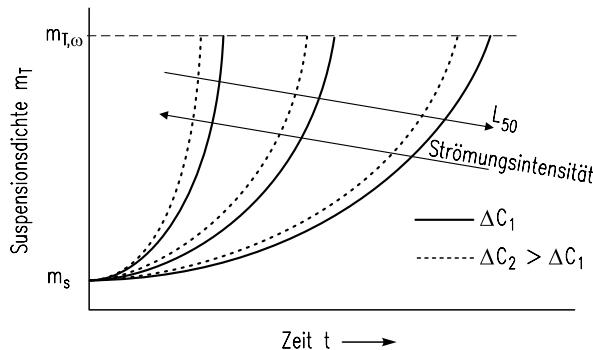


Abb. 7.3-3: Suspensionsdichte abhängig von der Zeit für verschiedene Strömungsintensitäten und Übersättigungen.

Somit müssen die Betriebsparameter Strömung und Übersättigung je nach kristallinem Gut (Abriebs- und Wachstumsverhalten) sorgfältig eingestellt werden, um Produkte mit gewünschter Qualität (Korngrößenverteilung, Kornform, Reinheit, etc.) zu erhalten. Die Vorhersage der Produktqualität ist sehr schwierig, wenn kurzzeitig zu Beginn des Betriebs oder auch später eine spontane Keimbildung auftritt. Handelt es sich um Produkte im Bereich der Korngröße von Mikro- oder gar Nanometern, kann Agglomeration die Korngrößenverteilung entscheidend prägen.

7.3.3 Energiebilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators

Abb. 7.3-4 zeigt einen Kristallisator, in den der Massenstrom \dot{L}_0 der Lösung einströmt und aus dem der Massenstrom \dot{L}_1 austritt. Bei der Kühlungskristallisation wird der Wärmestrom \dot{Q}_{ab} abgeführt, bei der Verdampfungskristallisation dagegen der Wärmestrom \dot{Q}_{zu} zugeführt.

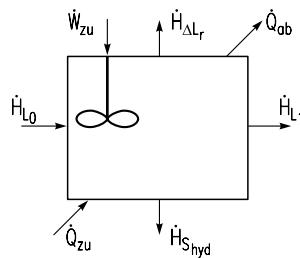


Abb. 7.3-4: Energiebilanz um einen einstufigen Kristallisator

In diesem Falle verlässt der Massenstrom $\dot{\Delta L}_r$ des dampfförmigen Lösungsmittels den Kristallisator, zu welchem der Enthalpiestrom $\dot{H}_{\Delta L_r}$ gehört.

Schließlich kann über das Umwälzorgan Energie zugeführt und bei nicht adiabatem Betrieb Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden. Wird der Kristallisator stationär betrieben, erhält man folgende Energiebilanz um den Kristallisator:

$$\dot{Q}_{zu} + \dot{H}_{L0} + \dot{W}_{zu} = \dot{Q}_{ab} + \dot{H}_{L1} + \dot{H}_{S_{hyd}} + \dot{H}_{\Delta L_r} \quad (7.3-25)$$

Hierin bedeuten: \dot{Q}_{zu} zugeführter Wärmestrom, \dot{H}_{L0} Enthalpie der zufließenden Lösung, \dot{W}_{zu} zugeführte Leistung, \dot{Q}_{ab} abgeführter Wärmestrom, \dot{H}_{L1} Enthalpie der abfließenden Lösung, $\dot{H}_{S_{hyd}}$ Enthalpie der Kristalle, und $\dot{H}_{\Delta L_r}$ Enthalpie der Brüden.

Die Kristallisationswärme ist die beim Kristallisieren bei konstanter Temperatur zu- oder abzuführende Wärmemenge und ist gleich dem negativen Wert der Lösungswärme bei der Auflösung von Kristallisat in der nahezu gesättigten Lösung. Die Kristallisationswärme ist in den Enthalpiegrößen enthalten. Bequem lassen sich Vorgänge in Kristallisatoren verfolgen, wenn für das zu untersuchende Stoffsysteem ein Enthalpie-Konzentrationsdiagramm vorliegt. Hierbei besitzen nur die reinen Komponenten die Enthalpie Null bei der Bezugstemperatur, nicht dagegen die realen Gemische. In solchen Diagrammen lassen sich das Hebelgesetz oder die Mischungsregel anwenden. Dies soll am System Calciumchlorid/Wasser gezeigt werden. In Abb. 7.3-5 ist die spezifische Enthalpie abhängig vom Massenanteil für dieses System dargestellt.

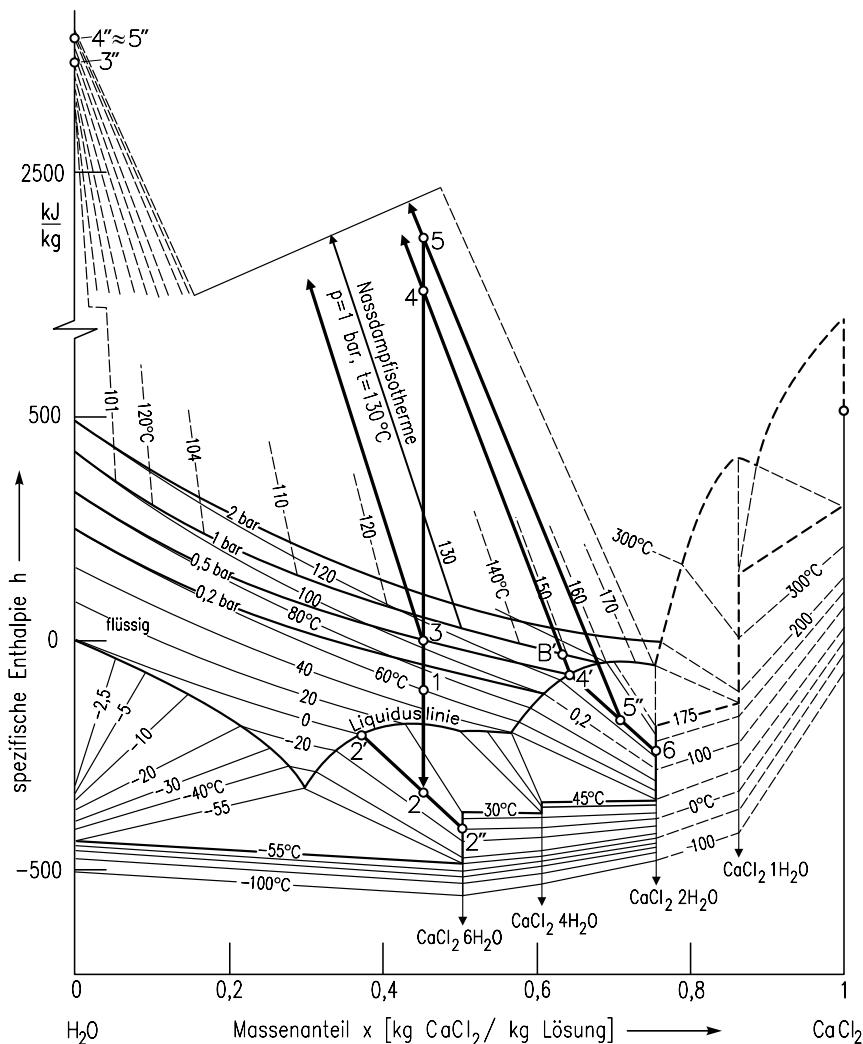


Abb. 7.3-5: Darstellung des Kristallisationsvorganges im Enthalpie-Konzentrations-Diagramm mit Hilfseskala für Nassdampfisotherme Calciumchlorid/Wasser, und zwar für die Kühlungskristallisation (1-2) und die Verdampfungskristallisation (1-3-4-5).

Bei der Kühlungskristallisation (1-2) wird Wärme abgeführt. Dabei nimmt die Enthalpie von Punkt 1 zu Punkt 2 ab. Punkt 2 liegt in einem Zweiphasengebiet, in welchem Lösung und Hexahydrat miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Strecken (2-2'') und (2'-2) verhalten sich wie die Lösungsmenge zur Hexahydratmenge. Im Bild sind außerdem Vorgänge bei der Verdampfungskristallisation im Vakuum bei 0,5 bar zu sehen. Bei der Erwärmung der Ausgangslösung

($x = 0,45$, $T = 60^\circ\text{C}$, Punkt 1) wird bei etwa 105°C (Punkt 3) der Siedepunkt erreicht. Die Lösung steht dann mit einem Dampf im Gleichgewicht, welcher salzfrei ist (Punkt 3'', Schnittpunkt der Nassdampfisotherme mit der Ordinate $x = 0$). Wird weiterhin Wärme zugeführt, z. B. $\Delta h = 830 \text{ kJ/kg}$ (Punkt 4) zerfällt das System in eine Dampfphase (Punkt 4'' \approx 3'') und in eine flüssige Phase (Punkt 4'). Der Dampf und die Lösung weisen eine Temperatur von 130°C auf. Die Lösung ist gerade gesättigt. Wird noch weiter Wärme zugeführt, so entstehen Kristalle (6), gesättigte Lösung (4') und überhitzter Dampf ($5'' \approx 4'' \approx 3''$). Zum Schluss sei betont, dass Stoff- und Energiebilanzen nichts über die sich in einem Kristallisator einstellenden Übersättigungen aussagen.

7.3.4 Anzahlbilanz

Zur Beschreibung der Korngrößenverteilung von Kristallisaten hat sich neben den in der Zerkleinerungstechnik üblichen Verteilungen (logarithmische Wahrscheinlichkeit und RRSB) die Anzahldichte $n(L)$ nach (Hulbert und Katz 1964) und nach (Randolph und Larson 1988) eingebürgert und bewährt:

$$n(L) = \frac{dN}{dL}. \quad (7.3-26)$$

Hierin ist die Größe N die Anzahl der Kristalle pro Volumeneinheit Kristallsuspension und L die Kristallgröße, z. B. deren Durchmesser. Die Anzahldichte $n(L)$ gibt also die Zahl der Kristalle je Korngrößenintervall oder Klassenbreite ΔL in einem Kubikmeter Suspension an:

$$n(L) = \frac{\text{Zahl der Kristalle}}{\text{m}^3 \text{Suspension} \cdot \text{m Klassenbreite}}. \quad (7.3-27)$$

Die Kornzahlbilanz aller Kristalle in einem Korngrößenintervall dL lässt sich durch folgenden Erhaltungssatz für beliebige Kristallisatoren beschreiben:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \cdot \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V} = 0. \quad (7.3-28)$$

Der Term $\partial n / \partial t$ gibt die zeitliche Änderung der Anzahldichte eines absatzweise betriebenen Kristallisators an und verschwindet beim kontinuierlich und stationär gefahrenen Apparat. Der Ausdruck $\partial(G \cdot n) / \partial L$ beschreibt die Differenz der Kristalle, welche in ein Korngrößenintervall dL aufgrund der Kristallwachstums geschwindigkeit $G = dL/dt$ hinein- und herauswachsen. Der Term $n \cdot \partial V / (V \partial t)$ berücksichtigt zeitliche Veränderungen des Kristallisatorvolumens, z. B. bei

absatzweise betriebenen Verdampfungskristallisatoren die Volumenminderung durch Verdampfung von Lösungsmittel. Die Größen $D(L)$ und $B(L)$ kennzeichnen „Death“- und „Birth“-Raten, welche durch Agglomeration von Kristallen oder deren Abrieb und Bruch zustande kommen können. Vereinigen sich z. B. zwei Kristalle, verschwinden sie aus ihrem Intervall, und der Zwilling wird ein anderes Intervall bevölkern. Reibt dagegen ein Kristall nennenswert ab oder bricht gar in Stücke, werden die abgeriebenen Teilchen oder die Bruchstücke in Intervallen mit kleinerem mittleren Durchmesser auftauchen. Schließlich gibt der Term $\sum_i n_i \cdot \dot{V}_i / V$ die Summe aller in den Kristallisator aus- minus der eintretenden Partikelströme an. Die Lösung der *Gleichung (7.3-28)* ist schwierig, weil die Entstehungsrate $B(L)$ und die Verlustrate $D(L)$ sich heute noch nicht allgemein für beliebige Fälle formulieren lassen. Denn Vorgänge wie Bruch und Abrieb von Kristallen werden durch mechanische und fluiddynamische Vorgänge verursacht und werden zunächst von der Kristallisationskinetik nicht beeinflusst. Befinden sich dann aber Bruchstücke und Abriebsteilchen in einer übersättigten Lösung, können sie wachsen. Ihre Wachstumsfähigkeit und ihre Wachstumsgeschwindigkeit werden nun maßgeblich von der Übersättigung Δc beeinflusst. Das komplizierte Zusammenspiel von mechanischen und kinetischen Effekten führt zu der großen Schwierigkeit, Entstehungs- und Verlustraten allgemein zu beschreiben. Im Labor lassen sich nun häufig Kristallisationsversuche so durchführen, dass kaum Bruch und Abrieb von Kristallen auftritt. Wenn dann zusätzlich noch dank einer guten Vermischung überall im Kristallisator die gleiche Übersättigung herrscht, werden sich keine Kristalle auflösen und alle ungefähr gleich schnell wachsen. In mäßig übersättigten Lösungen sollte bei kleinen Suspensionsdichten und nicht zu feinem Produkt auch keine nennenswerte Agglomeration auftreten. Sind alle hier genannten Voraussetzungen erfüllt, lassen sich häufig in der Anzahldichtebilanz die Terme $B(L)$ und $D(L)$ vernachlässigen. Handelt es sich um einen kontinuierlich betriebenen Kühlungskristallisator ohne zeitliche Schwankungen, sind die Terme $\partial n / \partial t$ und $n \cdot \partial V / (V \partial t) = n \cdot \partial (\ln V) / \partial t$ beide gleich Null. Dann vereinfacht sich die Anzahldichtebilanz zu:

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + \sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V} = 0. \quad (7.3-29)$$

Häufig ist bei kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren die eingespeiste Lösung frei von Kristallen, und es wird nur ein Volumenstrom \dot{V} kontinuierlich entnommen. In diesem Fall lässt sich die Anzahldichtebilanz noch weiter zu

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \cdot \frac{\dot{V}}{V} = 0 \quad (7.3-30)$$

vereinfachen. Da das Verhältnis \dot{V}/V aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Volumen V gleich der mittleren Verweilzeit τ der als ideal vermischt angenommenen Suspension ist, erhält man mit $\tau = \dot{V}/V$ für einen Kühlungskristallisator:

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0. \quad (7.3-31)$$

Dabei wird angenommen, dass die Lösung und die Kristalle die gleiche mittlere Verweilzeit im Kristallisator besitzen. Prinzipiell gesehen kann die Kristallwachstumsgeschwindigkeit G von der Partikelgröße abhängen. Bei größeren Kristallen ist das Kristallwachstum häufig angenähert korngrößenunabhängig. Dies hängt u. a. damit zusammen, dass bei diffusionslimitiertem Wachstum der Stoffübergangskoeffizient von Partikeln im Korngroßenbereich $100 \mu\text{m} < L < 2000 \mu\text{m}$ nur wenig von der Partikelgröße beeinflusst wird. Bei einbaulimitiertem Kristallwachstum und nicht allzu kleinen Übersättigungen hängt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ebenfalls nur schwach von der Kristallgröße ab. Wenn nun die Größe G keine Funktion der Korngroße L ist, darf sie in der letzten Gleichung vor das Differential gezogen werden. Dann erhält man:

$$G \cdot \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0. \quad (7.3-32)$$

Diese stark vereinfachte Beziehung für die differentielle Anzahldichtebilanz des Korngroßenbereiches dL gilt demnach nur für sog. **MSMPR**- (Mixed Suspension Mixed Product Removal) Kristallisatoren. Sie lässt sich integrieren, und man erhält mit der Integrationskonstanten n_0 als Anzahldichte bei der Korngroße $L = 0$:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot \tau}\right) \quad \text{oder} \quad \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{L}{G \cdot \tau}. \quad (7.3-33)$$

Trägt man den Logarithmus der Anzahldichte n über der Kristallgröße L auf, ergibt sich eine Gerade mit der negativen Steigung $-1/(G \cdot \tau)$. In Abb. 7.3-6 ist die Anzahldichte $n(L)$ logarithmisch über der Korngroße L in einem halblogarithmischen Netz dargestellt. Da das Steigungsmaß der Geraden $-1/(G \cdot \tau)$ ist und die Verweilzeit $\tau = V/\dot{V}$ bekannt ist, lässt sich aus der Steigung der Geraden im Anzahldichtediagramm $\ln(n) = f(L)$ die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit G aller Kristalle bestimmen.

Bei der primären Keimbildung sind neu entstehende Keime sehr klein und liegen im Nanometerbereich, also im Bereich $L \rightarrow 0$. Mit dem Ordinatenabschnitt n_0 für $L = 0$ erhält man für die Keimbildungsrate B_0 :

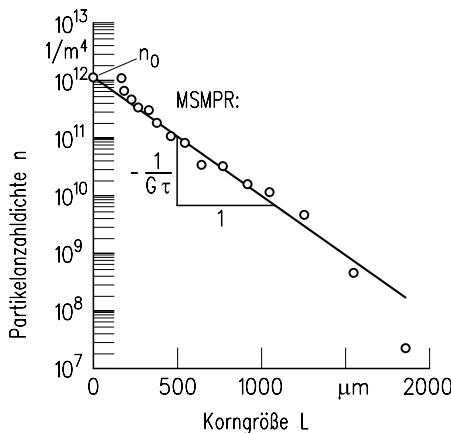


Abb. 7.3-6: Anzahldichte über der Kristallgröße für das Stoffsystem Ammoniumsulfat-Wasser bei einer mittleren Verweilzeit von $\tau = 3432$ s im MSMPR-Kristallisator.

$$B_0 = \frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_0}{dL} \cdot \frac{dL}{dt} = n_0 \cdot G. \quad (7.3-34)$$

Damit lassen sich aus der Steigung $-1/(G \cdot \tau)$ und dem Ordinatenabschnitt n_0 der Gerade im Anzahldichtediagramm die beiden kinetischen Parameter, nämlich die Keimbildungs- und die Wachstumsgeschwindigkeit, ermitteln. Diese Größen bestimmen gemäß folgender Gleichung den Medianwert L_{50} der Korngrößenverteilung:

$$L_{50} = 3,67 \cdot \sqrt[4]{\frac{G}{6 \cdot \alpha \cdot (B_0 / \varphi_T)}}. \quad (7.3-35)$$

Der Formfaktor α ergibt sich aus dem Partikelvolumen V_P zu $\alpha = V_P / L^3$. Diese Gleichung ist in Abb. 7.3-7 dargestellt. Es ist die auf den volumetrischen Kristallgehalt φ_T ($\varphi_T = \text{Volumen aller Kristalle} / \text{Suspensionsvolumen}$) bezogene Keimbildungsrate B_0 über der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit G aller Kristalle mit der mittleren Kristallgröße L_{50} als Parameter dargestellt. Über die Beziehung

$$L_{50} = 3,67 \cdot G \cdot \tau \quad (7.3-36)$$

ist es dann möglich, auch die mittlere Verweilzeit τ als weiteren Parameter einzutragen.

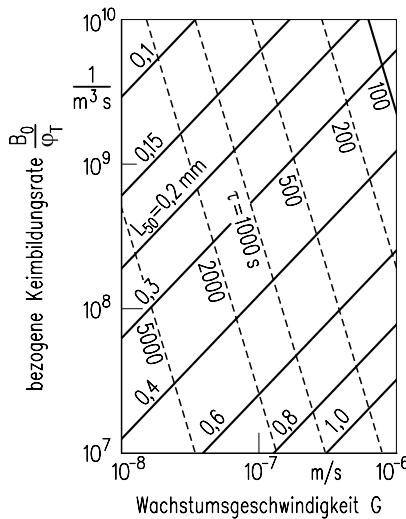


Abb. 7.3-7: Bezugene Keimbildungsrate in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit für MSMPR-Kristallisatoren.

7.4 Kristallisationskinetik

Zur Kristallisationskinetik zählen die Keimbildung und das Kristallwachstum.

7.4.1 Keimbildung und metastabiler Bereich

Kristalle entstehen dann, wenn zunächst Keime gebildet werden und diese anschließend wachsen. Die kinetischen Vorgänge Keimbildung und Kristallwachstum setzen eine Übersättigung voraus, welche z. B. durch eine Temperaturveränderung (Kühlen bei positiver Steigung dc^*/dT oder Heizen bei negativer Steigung der Löslichkeitskurve) erzielt werden kann. Übersättigung ist ebenso zu erreichen durch Entzug von Lösungsmittel (meistens durch Verdampfen) oder die Zugabe eines Verdrängungsmittels. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische Reaktion mit einem/mehreren zugegebenen Reaktanden. Das System ist dann über Keimbildung und Wachstum der Keime bestrebt, das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Befinden sich in einer Lösung weder feste Fremdpartikel noch arteigene Kristalle, können Keime nur durch homogene Keimbildung entstehen. In Anwesenheit von Fremdstoffteilchen wird die Keimbildung erleichtert. Hierbei spricht man von heterogener Keimbildung. Sowohl die homogene als auch die heterogene Keimbildung können in Abwesenheit arteigener Kristalle stattfinden,

und beide werden unter dem Oberbegriff „Primäre Keimbildung“ zusammengefasst. Homogene Keimbildung tritt nur auf, wenn eine gewisse Übersättigung, die metastabile Übersättigung $\Delta c_{met, hom}$, im System überschritten wird. Nun ist aber gerade in halbtechnischen und industriellen Kristallisatoren immer wieder beobachtet worden, dass schon bei sehr kleinen Übersättigungen $\Delta c \ll \Delta c_{met, hom}$ Keime dann auftreten, wenn arteigene Kristalle in Form z. B. von Abriebsteilchen oder zugegebenen Impfkristallen vorliegen. Solche Keime werden als sekundäre Keime bezeichnet. Abb. 7.4-1 zeigt die Übersättigung abhängig von der Löslichkeit für verschiedene Keimbildungsarten.

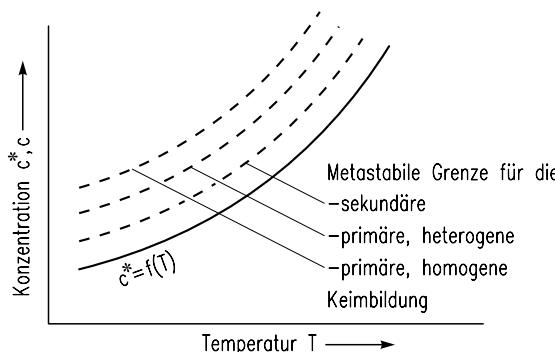
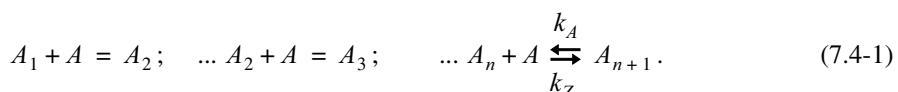


Abb. 7.4-1: Metastabile Übersättigung abhängig von der Temperatur für verschiedenen Keimbildungsarten.

7.4.1.1 Aktivierte Keimbildung

Nach der klassischen Keimbildungstheorie entstehen Keime durch sukzessive Aneinanderlegung von Elementarbausteinen A nach dem Bildungsschema



Hierin ist die Größe k_A die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung und k_Z diejenige des Zerfalls. Da es sich bei der Anlagerung um einen stochastischen Vorgang handelt, können sich bei einer hinreichend großen Übersättigung immer mehr Elementarbauteile anlagern und somit immer größere Keime, sog. *Cluster*, entstehen. Die Änderung der positiven freien Oberflächenenthalpie ΔG_A nimmt mit der Grenzflächenspannung γ_{CL} zwischen der festen Kristalloberfläche und der umgebenden Lösung sowie mit der Oberfläche des Keimes zu. Sie ist dem System zuzuführen und deshalb positiv. Dagegen wird die Änderung der freien Volumenenthalpie ΔG_V bei der Festphasenbildung freigesetzt und ist negativ.

Die Änderung der freien Volumenenthalpie ist dem Volumen des Keimes proportional und ist umso größer, je größer die Energie $R \cdot T \cdot \ln(a/a^*)$ oder in idealen Systemen $R \cdot T \cdot \ln(c/c^*)$ bei der Verdünnung der Elementarbausteine von der Konzentration c auf die kleinere Konzentration $c^* = c - \Delta c$ ist.

Die freien Enthalpien ΔG_A und ΔG_V sowie die Gesamtenthalpie $\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V$ in Abhängigkeit von der Keimgröße sind in Abb. 7.4-2 aufgetragen. Somit erhält man mit der Keimoberfläche A_K und dem Keimvolumen V_K :

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V = A_K \cdot \gamma_{CL} - V_K \cdot \frac{\rho_c}{M} \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c^*}\right). \quad (7.4-2)$$

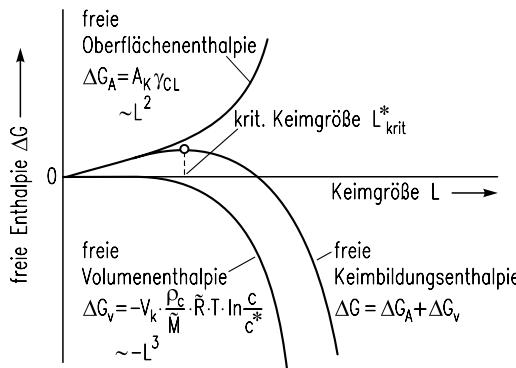


Abb. 7.4-2: Freie Enthalpie ΔG in Abhängigkeit von der Keimgröße L .

Die Änderung der Gesamtenthalpie ΔG abhängig von der Keimgröße L durchläuft ein Maximum. Ein thermodynamisch stabiler Keim liegt dann vor, wenn sich die Gesamtenthalpie ΔG weder beim Anlagern noch beim Entfernen von Elementarbausteinen ändert, also

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial L} = 0. \quad (7.4-3)$$

Bei solchen Keimen ist die Geschwindigkeitskonstante k_A der Anlagerung so groß wie diejenige des Zerfalls k_Z . Es liegt also weder ein Wachsen noch ein Auflösen vor. Die beiden letzten Gleichungen liefern dann folgende Beziehung für den kritischen Keimdurchmesser L_{krit}^* , wenn es sich um kugelige Keime handelt:

$$L_{krit}^* = \frac{4 \cdot \gamma_{CL} \cdot \tilde{M}}{\tilde{R} \cdot T \cdot \rho_c \cdot \ln(c/c^*)} = \frac{4 \cdot \gamma_{CL} \cdot \tilde{M}}{\tilde{R} \cdot T \cdot \rho_c \cdot \ln(1 + \Delta c/c^*)}. \quad (7.4-4)$$

Oder mit dem Moleküldurchmesser

$$d_m \approx \sqrt[3]{\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c}}, \text{ der relativen Übersättigung } \sigma = \frac{\Delta c}{c^*} \text{ sowie } S \equiv 1 + \sigma : \quad (7.4-5)$$

$$\frac{L_{krit}^*}{d_m} = \frac{4 \cdot d_m^2 \cdot \gamma_{CL}}{k \cdot T \cdot \ln S}. \quad (7.4-6)$$

In Abb. 7.4-3 ist das Verhältnis L_{krit}^*/d_m abhängig von der Übersättigung für zwei verschiedene Moleküldurchmesser d_m und zwei verschiedene Grenzflächenspannungen für 20 °C dargestellt.

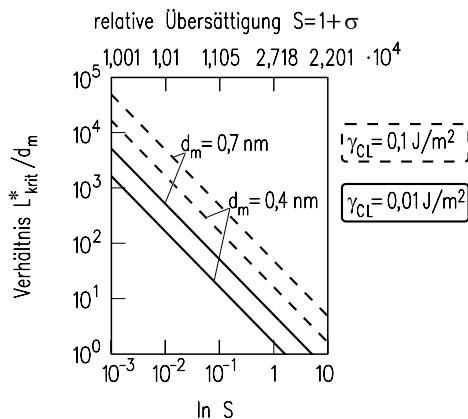


Abb. 7.4-3: Verhältnis L_{krit}^*/d_m abhängig vom natürlichen Logarithmus der Übersättigung S für verschiedene Grenzflächenspannungen und Moleküldurchmessern.

Da die freie Enthalpie ΔG für Keimgrößen $L > L_{krit}^*$ mit der Keimgröße abnimmt, läuft die Anlagerungsreaktion aufgrund der Gesetzmäßigkeiten für gestörte Gleichgewichte von allein ab, d. h. der Keim kann weiter wachsen. Im Bereich $L < L_{krit}^*$ nimmt dagegen die Änderung der freien Enthalpie mit steigender Keimgröße zu. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls größer ist als die des Wachsends; der Keim löst sich auf.

Zur Berechnung der Rate der primären homogenen Keimbildung multipliziert man einen Stoßfaktor s , der die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftreffenden Moleküle angibt, mit der Gesamtoberfläche der im Volumen V enthaltenen Cluster n_c . Die Gesamtoberfläche aller kritischen Cluster berechnet sich aus der Zahl n_c dieser Cluster im Volumen V und aus der Oberfläche A_c eines solchen Clusters. Die Keimbildungsrate $B_{0,hom}$ beträgt dann:

$$B_{0,hom} = s \cdot A_c \cdot \frac{n_c}{V} \cdot Z. \quad (7.4-7)$$

Der Ungleichgewichtsfaktor Z berücksichtigt, dass der Clusterverteilung immer die gerade überkritisch gewordenen Cluster entnommen werden, so dass die einzelnen Größenklassen der Cluster sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. Nach (Becker und Döring 1935) beträgt die Größe Z :

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_c}{3 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot i_c^2}}. \quad (7.4-8)$$

Hierin ist die Größe ΔG_c die freie Keimbildungsenthalpie eines kritischen Clusters aus i_c Elementarbausteinen. Nach (Volmer und Weber 1926) ergibt sich die freie Keimbildungsenthalpie zu:

$$\Delta G_c = \frac{1}{3} \cdot A_c \cdot \gamma_{CL}. \quad (7.4-9)$$

Man nimmt nun an, dass die Clusterverteilung n_i/V durch zufällige Molekülzusammenstöße hervorgerufen wird und sich durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben lässt. Dann ergibt sich (Kind und Mersmann 1983):

$$\frac{n_i}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_i}{k \cdot T}\right], \quad (7.4-10)$$

oder für kritische Cluster:

$$\frac{n_c}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right]. \quad (7.4-11)$$

Unter Berücksichtigung von $\Delta G_c = 1/3 \cdot A_c \cdot \gamma_{CL}$ und der Gleichung für den kritischen Clusterdurchmesser

$$L_c^* = \pi \cdot \sqrt{A_c} \quad (7.4-12)$$

erhält man dann:

$$\frac{n_c}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}\right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2}\right]. \quad (7.4-13)$$

Die Zahl i_c der Elementarbausteine eines Clusters ergibt sich mit dem Clusterdurchmesser L_c zu:

$$i_c = \frac{\pi}{6} \cdot L_c^3 \cdot \frac{\rho_c \cdot N_A}{\tilde{M}}. \quad (7.4-14)$$

Eine Kombination der Gleichungen (7.4-7) und (7.4-13) liefert schließlich:

$$B_{0,hom} = 2 \cdot s \cdot (\tilde{c} \cdot N_A) \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right) \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \right]. \quad (7.4-15)$$

Der Stoßfaktor s beträgt nach (Kind 1990) mit dem Diffusionskoeffizienten D_{AB} :

$$s = \frac{3}{4} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{4/3} \cdot D_{AB}. \quad (7.4-16)$$

Dann erhält man schließlich:

$$B_{0,hom} = 1,5 \cdot D_{AB} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right) \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \right]. \quad (7.4-17)$$

Oder

$$\phi = \exp \left[-\frac{\Gamma}{(\ln S)^2} \right] \quad (7.4-18)$$

$$\text{mit } \phi = \frac{B_{0,hom}}{1,5 \cdot D_{AB} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right)} \quad (7.4-19)$$

$$\text{und } \Gamma = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2. \quad (7.4-20)$$

In Abb. 7.4-4 ist diese Beziehung dargestellt, wobei der Arbeitsbereich angegeben ist, welcher mit Rücksicht auf die Stoffwerte und die in Kristallisatoren auftretenden Keimbildungsraten technisch interessant ist.

Je nach Grenzflächenspannung γ_{CL} , Moleküldurchmesser $d_m \approx (\tilde{M}/(\rho_c \cdot N_A))^{1/3}$ und Temperatur muss eine bestimmte Übersättigung $\Delta c_{met,hom}$ erreicht werden, um eine bestimmte Rate homogener Keime zu erzeugen. Diese Übersättigung $\Delta c_{met,hom}$ wird als Weite des metastabilen Bereichs bei homogener Keimbildung bezeichnet. Im Bereich $0 < \Delta c < \Delta c_{met,hom}$ entstehen praktisch keine homogenen Keime, obwohl Kristalle bei $\Delta c > 0$ wachsen können. Die Kurve $(c^* + \Delta c_{met,hom})$ als Funktion der Temperatur wird als Überlöslichkeitskurve bezeichnet; sie hängt von thermodynamischen und kinetischen Größen und von einer vorgegebenen Keimbildungsrate ab.

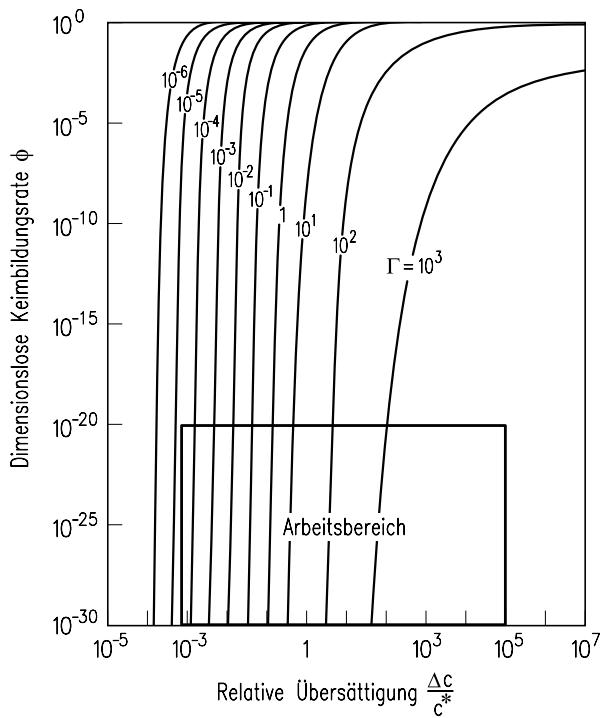


Abb. 7.4-4: Dimensionslose Keimbildungsrate ϕ in Abhängigkeit von der relativen Übersättigung $\Delta c/c^*$ für verschiedene Stoffwert-Kennzahlen Γ .

Mit der Beziehung nach (Mersmann 1990)

$$\gamma_{CL} = K \cdot k \cdot T \cdot \left(\rho_c \cdot \frac{N_A}{\tilde{M}} \right)^{2/3} \cdot \ln \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right) \quad (7.4-21)$$

mit $0,31 < K < 0,414$ (Mersmann 2001; Garside et al 2002) lässt sich die metastabile Übersättigung $\Delta c_{met,hom}$ für vorgegebene Keimbildungsraten aus *Gleichung (7.4-17)* berechnen. Die Abb. 7.4-5 zeigt diese Übersättigung Δc abhängig von der Löslichkeit c^* für beliebige nicht dissoziierende Stoffe, wobei Δc und c^* auf die Kristalldichte ρ_c bezogen sind. Die molare Kristalldichte \tilde{c}_c ist $\tilde{c}_c = \rho_c / \tilde{M}$.

7.4.1.2 Heterogene Keimbildung

Bisher wurde angenommen, dass durch Zusammenstöße von Elementarbausteinen Cluster unterschiedlicher Größe entstehen und dass ein Cluster, der größer ist als die kritische Keimgröße, ein wachstumsfähiger Keim ist. Dabei wird die Aus-

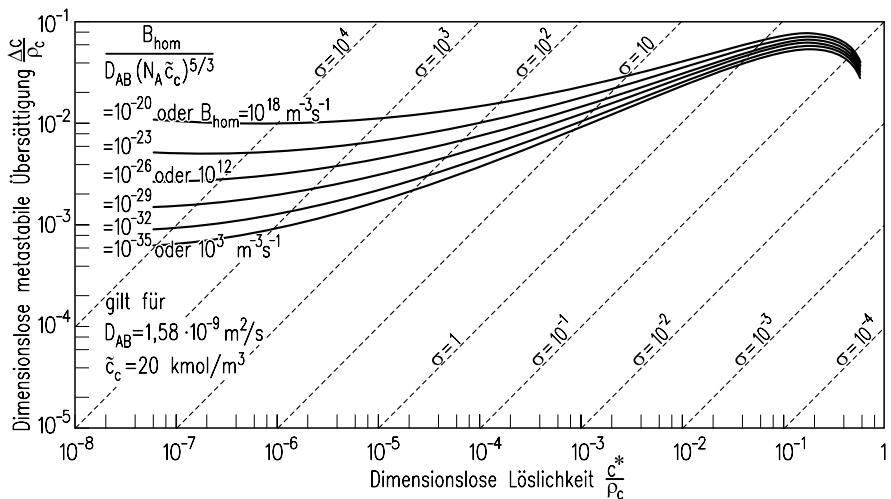


Abb. 7.4-5: Abhängigkeit der dimensionslosen Übersättigung $\Delta c/\rho_c$ von der dimensionslosen Löslichkeit c^*/ρ_c mit der relativen Übersättigung σ als Parameter ($K = 0,414$).

gangslösung als vollkommen sauber, also frei von Feststoffteilchen angenommen. Diese Voraussetzung ist bei technischen Lösungen nicht erfüllt. Wie wirken sich nun kleine Fremdpartikel (wie z. B. Rost, Sand etc.) auf die Keimbildung aus? Dies soll anhand der Abb. 7.4-6 erläutert werden, in welcher oben ein in einer übersättigten Lösung befindliches Fremdpartikel dargestellt ist.

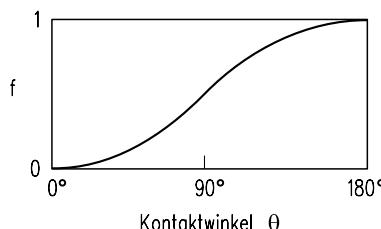
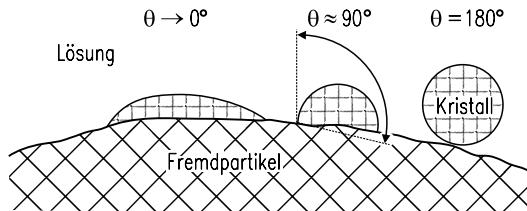


Abb. 7.4-6: Keimbildung auf einem Fremdpartikel für verschiedene Randwinkel θ (oben); Faktor f abhängig vom Randwinkel θ (unten).

Abhängig von der Oberflächen- und Gitterstruktur dieses Körpers, seiner Oberflächenenergie und der Übersättigung der Lösung können sich an ihn Elementarbausteine anlagern, wobei sich zwischen der Fremdpartikeloberfläche und dem aufwachsenden Kristall der Randwinkel θ ausbildet. Je nach „Benetzung“ des Fremdpartikels durch Elementarbausteine liegt dieser Winkel zwischen 0° und 180° . Ein Randwinkel von 180° (Punktberührung) entspricht der Unbenetzbarkeit und damit der homogenen Keimbildung. Wenn der Winkel θ zwischen 0° und 180° liegt, wird die Keimbildungsarbeit durch die benetzbare Fremdstoffoberfläche herabgesetzt, was sich in *Gleichung (7.4-22)* durch den Faktor f berücksichtigen lässt. In Abb. 7.4-6 ist der Faktor f abhängig vom Randwinkel θ nach Vorstellungen aufgetragen, wie sie von Volmer entwickelt wurden:

$$\Delta G_{c, \text{het}} = f \cdot \Delta G_c = f \cdot \frac{A_c}{3} \cdot \gamma_{CL} \quad \text{mit } f = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4}. \quad (7.4-22)$$

Im Falle $\theta \rightarrow 0$ wird der Partikel vollständig benetzt, und sowohl die Keimbildungsarbeit wie auch die für die Entstehung von heterogenen Keimen notwendige Übersättigung gehen gegen Null. Die Übersättigung $\Delta c_{\text{met, het}}$, welche in Anwesenheit von Fremdstoffteilchen diese als Keime wachsen lässt und damit die Keimbildung auslöst, wird als metastabiler Bereich bei heterogener Keimbildung bezeichnet. Es gilt:

$$\Delta c_{\text{met, het}} < \Delta c_{\text{met, hom}}. \quad (7.4-23)$$

Die Rate B_{het} der heterogenen Keimbildung ergibt sich nach (Schubert 1998) zu

$$\begin{aligned} B_{\text{het}} = & \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot a_f \cdot d_m \cdot H e_{ad} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\tilde{c}_c \cdot N_A} \\ & \cdot \left[\frac{D_s \cdot \sin\theta}{r_c} \cdot (H e_{ad} \cdot d_m)^{3/2} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{1/6} + (1,5 \cdot \pi \cdot D_{AB}) \cdot (1 - \cos\theta) \right] \\ & \cdot \exp \left[-f \cdot \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{1}{\tilde{c}_c \cdot N_A} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\nu \cdot \ln S_a)^2} \right]. \end{aligned} \quad (7.4-24)$$

In dieser Gleichung ist a_f die volumenbezogene Oberfläche der Fremdstoffteilchen, d_m der Moleküldurchmesser des gelösten Stoffes, $H e_{ad}$ der Henrykoeffizient des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen der fluiden und der festen Phase, D_s der Oberflächendiffusionskoeffizient (vergl. Kapitel Adsorbieren) und r_c der Radius des kritischen Keims. Nimmt man an, dass die Fremdstoffteilchen molekulardispers sind und $a_f = d_m^{-1}$ ist sowie $\theta = 180^\circ$ und $f = 1$, geht die Beziehung in die Gleichung für die homogene Keimbildung nach (Kind 1990) über. Somit hängt die heterogene Keimbildung vor allem vom Randwinkel θ ab (und dem

davon abhängigen Faktor f sowie, weniger stark, von der Fremdstoffoberfläche a_f). In Gleichung (7.4-24) ist die Übersättigung S_a mit Aktivitäten anstelle von Konzentrationen gebildet, und ν ist die Zahl der Ionen pro Molekül.

Ist die Feststoffoberfläche in Form von arteigenen Kristalloberflächen vorhanden, liegen hinsichtlich der aktivierte Keimbildung besonders günstige Verhältnisse vor. Dann lässt sich die auf ein Kristallat mit dem Volumenanteil φ_T [$\text{m}^3 \text{ Kristalle} / \text{m}^3 \text{ Suspension}$] und dem Sauterdurchmesser L_{32} bezogene Rate B_{surf} wie folgt beschreiben (Mersmann 2001):

$$B_{surf} = E \cdot \frac{6 \cdot \varphi_T}{L_{32}} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^4} \exp \left[-\pi \frac{[K \cdot \ln(\rho_c/c^*)]^2}{\nu \cdot \ln S_a} \right] \quad (7.4-25)$$

Hierin ist E ein Effizienzfaktor mit $0 < E < 1$. Wenn alle Oberflächenkeime durch dendritisches Wachstum und „dendrite coarsening“ von der Kristalloberfläche abgetrennt werden, ist $E = 1$.

7.4.1.3 Abriebskeimbildung

Die günstigste Art der „Keimbildung“ (manche Autoren lehnen diesen Ausdruck für den nachfolgend beschriebenen Vorgang ab) liegt vor, wenn sehr kleine Teilchen entstehen, die am Kristall haften oder aus diesem durch Abrieb oder Bruch mechanisch abgetrennt werden. Je größer ein solches Teilchen mit einem möglichst geringfügig deformierten Kristallgitter und je größer die Übersättigung ist, um so größer ist die Chance, dass es schließlich als herangewachsener Kristall die Kristallgrößenverteilung des Produktes beeinflusst. In der Literatur gibt es eine große Zahl von Gleichungen, welche die Raten der abriebskontrollierten sekundären Keimbildung beschreiben. Hier soll nur eine einfache Beziehung vorgestellt werden, welche sich an einem Abriebsmodell nach (Gahn und Mersmann 1999) orientiert. Danach hängen Zahl und Größe der Abriebteilchen von der Härte H_V , dem Gleitmodul μ und der Risszähigkeit Γ/K' der Mutterkristalle ab. Handelt es sich um einen Rührwerkskristallisator mit der Newtonzahl Ne und der Volumenstromzahl N_V und wird dieser mit der mittleren spezifischen Leistung $\bar{\varepsilon}$ betrieben (vergleiche Kapitel Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung), beträgt die effektive Rate der sekundären Keimbildung

$$B_{0,eff} \approx 7 \times 10^{-4} \cdot \varphi_T \cdot \frac{H_V^5}{\mu^3} \cdot \left(\frac{K'}{\Gamma} \right)^3 \cdot \frac{\pi^2 \cdot \rho_c \cdot \bar{\varepsilon} \cdot N_V}{2 \cdot \alpha^3 \cdot Ne} \cdot \left(\frac{N_{a,eff}}{N_{a,tot}} \right) \cdot \eta_w^3 \cdot \eta_g. \quad (7.4-26)$$

Das Verhältnis $N_{a,eff}/N_{a,tot}$ der Zahl der effektiv wachsenden Abriebteilchen zur Zahl aller Abriebteilchen hängt vom Wachstumsverhalten dieser Teilchen und

damit von der Übersättigung ab und ist allgemein schwierig vorherzusagen. Häufig liegt es im Bereich $10^{-3} < N_{a,eff}/N_{a,tot} < 0,1$ (Mersmann 2001). Die Effizienzfaktoren η_w und η_g berücksichtigen Einflüsse der Strömung bzw. der Geometrie des Rührwerks. Angaben hierzu finden sich in der Fachliteratur (Mersmann 2001). Experimentelle Daten zum metastabilen Bereich $\tilde{\Delta c}_{met, sec}$ in Anwesenheit von Kristallen werden von (Mullin 1993) und von (Nyvlt et al. 1970) mitgeteilt.

Die effektive Übersättigung $\Delta a_{eff} = a - a_{eff}^*$ realer Systeme oder $\tilde{\Delta c}_{eff} = \tilde{c} - \tilde{c}_{eff}^*$ ist kleiner als $(a - a^*)$ bzw. $(\tilde{c} - \tilde{c}^*)$, weil insbesondere kleine Abriebteilchen ein deformiertes Kristallgitter und deshalb ein höheres chemisches Potential als nicht deformierte Teilchen besitzen. Es ist schwierig, diese Reduktion der Triebkraft für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit allgemein vorherzusagen. Ein Fortschritt bei der Vorhersage würde auch dazu dienen, das vorher erwähnte Verhältnis $N_{a,eff}/N_{a,tot}$ besser als bisher zu verstehen.

7.4.2 Kristallwachstum

Nach der alten Modellvorstellung von (Berthoud 1913 und Valeton 1924) wächst eine Kristalloberfläche so, dass in einer übersättigten Lösung (oder allgemein in einem übersättigten Fluid) aufgrund der Übersättigung Δc als Triebkraft, Elementarbausteine (Atome, Moleküle, Ionen) zunächst durch Diffusion und Konvektion herantransportiert und diese dann durch Integration oder eine Einbaureaktion an der Oberfläche des Kristalls eingebaut werden (Mullin 1993). Je nach Stoffsystem, Strömungszustand und Übersättigung, kann der erste oder der zweite Schritt die Wachstumskinetik bestimmen, oder es können auch beide Schritte in unterschiedlichem Maße das Wachstum kontrollieren. Dies soll anhand von Abb. 7.4-7 erläutert werden, in welcher eine Kristalloberfläche und eine daran angrenzende Lösung mit Konzentrationsprofilen dargestellt sind.

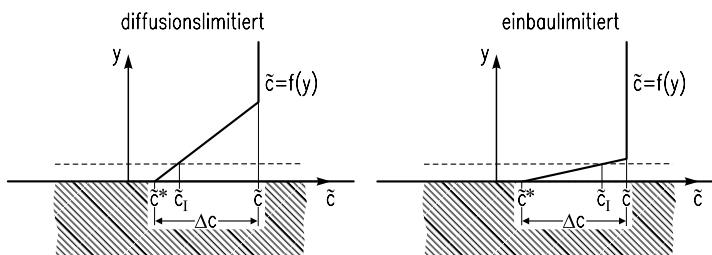


Abb. 7.4-7: Konzentrationsverlauf bei diffusions- und einbaulimitiertem Wachstum.

Danach wird das ganze Konzentrationsgefälle $\Delta\tilde{c} = \tilde{c} - \tilde{c}^*$ in zwei Anteile aufgeteilt: Der erste Anteil ($\tilde{c} - \tilde{c}_I$) innerhalb einer diffusiv-konvektiven Grenzschicht bewirkt den diffusiv-konvektiven Antransport, während der zweite ($\tilde{c}_I - \tilde{c}^*$) innerhalb einer Reaktionsgrenzschicht (I = Interface) für die Einbaureaktion maßgeblich ist. Bei vollständig durch Diffusion und Konvektion bestimmtem Wachsen ist $(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*) \ll (\tilde{c} - \tilde{c}_I)$ oder $(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*)/\tilde{c} \ll 1$. Dagegen ist $(\tilde{c} - \tilde{c}_I)/(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*) \ll 1$, wenn die Einbaureaktion das Kristallwachstum kontrolliert. Die auf die Kristalloberfläche gerichtete Stoffstromdichte \dot{n} beträgt:

$$\dot{n} = \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}_I) = k_r \cdot (\tilde{c}_I - \tilde{c}^*)^r. \quad (7.4-27)$$

Hierin ist β der Stoffübergangskoeffizient, die Größe k_r die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und r die Ordnung der Einbaureaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird in der Regel mit dem Ansatz nach Arrhenius beschrieben:

$$k_r = k_{r0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{R \cdot T}\right). \quad (7.4-28)$$

Hierin ist k_{r0} die Aktionskonstante und ΔE_r die Aktivierungsenergie.

Anstelle der Stoffstromdichte \dot{n} kann das Kristallwachstum auch mit der Verschiebungsgeschwindigkeit \bar{v} einer Kristalloberfläche (bei mit (111) indizierten Flächen mit v_{111} bezeichnet usw.) beschrieben werden.

Bei kugelförmigen Kristallen ist die Wachstumsgeschwindigkeit entweder gleich der zeitlichen Änderung $\bar{v} = dr/dt$ des Partikelradius r oder der zeitlichen Ableitung $G = dL/dt$ einer kennzeichnenden Länge L , in der Regel der Partikeldurchmesser. Mit dem Volumenfaktor $k_V = V_p/L^3$ und dem Oberflächenfaktor $k_A = A_p/L^2$ erhält man folgende Umrechnung zwischen der Massenstromdichte \dot{m} , der Verschiebungsgeschwindigkeit \bar{v} der Kristalloberfläche und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit $G = 2\bar{v}$ von partikelförmigen Kristallen:

$$\dot{m} = \frac{1}{A_p} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{6 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{6 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot \bar{v} = \frac{3 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot G. \quad (7.4-29)$$

Zur Vorausberechnung der Wachstumsgeschwindigkeit müsste das Konzentrationsprofil nach Abb. 7.4-7 bekannt sein, was nicht zutrifft. Bevor das Profil allgemein erläutert wird, sollen zunächst die beiden Sonderfälle betrachtet werden, dass nämlich das Kristallwachstum entweder nur durch Diffusion/Konvektion oder nur durch die Einbaureaktion bestimmt ist.

7.4.2.1 Diffusionskontrolliertes Kristallwachstum

Wenn die Einbaureaktion beliebig schnell ist, also $k_r \rightarrow \infty$ geht, wird das Kristallwachstum nur durch den diffusiv/konvektiven Antransport der Elementarbausteine bestimmt. In diesem Fall ist $(\tilde{c} - \tilde{c}_I) \cong (\tilde{c} - \tilde{c}^*) = \Delta\tilde{c}$, und man erhält, wenn es sich um kleine Stoffstromdichten handelt:

$$\dot{n} = \beta \cdot \Delta\tilde{c} \quad (7.4-30)$$

oder

$$\bar{v}_{dif} = \frac{k_A}{6 \cdot k_V} \cdot \beta \cdot \frac{\Delta c}{\rho_c} \quad (7.4-31)$$

oder

$$G_{dif} = \frac{k_A}{3 \cdot k_V} \cdot \beta \cdot \frac{\Delta c}{\rho_c}. \quad (7.4-32)$$

Bei den in der Literatur mitgeteilten Stoffübergangskoeffizienten β und den dafür angegebenen Gleichungen ist zu prüfen, ob es sich um eine äquimolare Diffusion oder um den Stoffübergang an einer halbdurchlässigen Phasengrenzfläche handelt. Außerdem ist zu klären, ob ein rein diffusiver Transport vorliegt oder diffusive und konvektive Transporte zusammengefasst sind. Der Unterschied nimmt mit der Größe der Stoffstromdichte zu und kann bei gut löslichen Stoffen nennenswert sein.

7.4.2.2 Integrationskontrolliertes Kristallwachstum

Wenn der Stoffübergangskoeffizient β sehr große Werte annimmt (wenn also die Anströmgeschwindigkeit am Kristall durch die übersättigte Lösung und deren Diffusionskoeffizient sehr groß sind), ist das Kristallwachstum nur noch durch die Integration oder Einbaureaktion der Elementarbausteine bestimmt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit hängt dann unter anderem davon ab, ob die Kristalloberfläche glatt oder rau ist, was seinerseits wieder von der Übersättigung abhängig ist. Darüber hinaus kann die Reinheit des Systems eine Rolle spielen, ob nämlich in der Lösung Fremdstoffe oder bewusst zugegebene Additive vorhanden sind und diese auf der Kristalloberfläche adsorbieren. Das „Birth-and-Spread-Modell“ (B+S) beschreibt die Bildung kritischer Keime auf einer glatten Oberfläche und deren anschließendes Wachstum. Dieses sogenannte „Keim-über-Keim-Modell“ führt zu der Gleichung:

$$\bar{v}_{B+S} = k_{B+S} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c^*} \right)^{5/6} \cdot \exp \left(-\frac{K_{B+S}}{T^2} \cdot \left(\frac{c^*}{\Delta c} \right) \right). \quad (7.4-33)$$

Diese Beziehung liefert sehr kleine Wachstumsgeschwindigkeiten \bar{v} , wenn die relative Übersättigung σ sehr klein ist und eine Hemmung durch eine niedrige Bildungsrate zweidimensionaler Keime vorliegt.

Mit steigender Übersättigung bilden sich Oberflächenkeime (vergleiche „Oberflächenkeimbildung), welche das Wachstum begünstigen. Die Wachstumsgeschwindigkeit bei polynuklearem Wachstum \bar{v}_{PN} beträgt

$$\bar{v}_{PN} = \frac{D_{AB}}{3 \cdot d_m} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c_c} \right)^{2/3} \cdot \exp \left(-\pi \frac{[K \cdot \ln(\rho_c/c^*)]^2}{\nu \cdot \ln S_a} \right). \quad (7.4-34)$$

In dieser Gleichung wurde die Grenzflächenspannung γ_{CL} durch den Term nach *Gleichung (7.4-21)* ersetzt. Mit ansteigender Übersättigung wird die Kristalloberfläche rauer, was deren Wachstum begünstigt.

Das sogenannte BCF-Modell (Burton, Cabrera, Frank 1951) oder Stufenmodell beschreibt die Addition von Wachstumseinheiten an Eckplätzen auf der Kristalloberfläche mit einer endlosen Folge von Stufen mit gleichen Abständen. Als Quelle dieser Stufen werden Schraubenversetzungen und weit entfernt von den Zentren dieser Schraubenspiralen parallele und abstandsgleiche Stufen betrachtet. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche wird durch die Oberflächendiffusion bestimmt und lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\bar{v}_{BCF} = \frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \Gamma^* \cdot D_s}{19 \cdot x_s \cdot \gamma_{CL}} \cdot (\nu \cdot \ln S_a) \cdot \sigma \cdot \tanh \left(\frac{19 \cdot V_m \cdot \gamma_{CL}}{2 \cdot x_s \cdot k \cdot T \cdot \nu \cdot \ln S_a} \right) \quad (7.4-35)$$

In dieser Gleichung ist x_s die mittlere Sprungweite von adsorbierten Wachstumseinheiten (Atome, Moleküle), und Γ^* ist die Gleichgewichtskonzentration von adsorbierten Wachstumseinheiten an der Kristalloberfläche (Einheiten pro Flächeneinheit). V_m stellt das Volumen einer Einheit dar.

Sowohl das BCF-Modell als auch das B+S-Modell sagen bei kleinen relativen Übersättigungen σ eine starke (ungefähr quadratische) und bei großen Werten von σ eine lineare Abhängigkeit von der Triebkraft σ voraus. Allerdings sind die in den Gleichungen auftretenden Größen für beliebige Stoffsysteme nicht allgemein vorauszuberechnen. Dies ist der wesentliche Grund dafür, dass Kristallwachstums geschwindigkeiten \bar{v} häufig durch folgende einfache Gleichung beschrieben werden:

$$\bar{v} = k_g' \cdot \sigma^g, \quad (7.4-36)$$

wobei in der Regel $1 < g < 2$ ist. Der kinetische Koeffizient k_g' für ein bestimmtes Stoffsystem ist dann experimentell zu bestimmen und hängt von der Temperatur ab. Allgemein ergibt sich die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit \bar{v} einer Fläche aus der Überlagerung

$$\bar{v} = \left(\frac{1}{\bar{v}_{BCF} + \bar{v}_{B+S} + \bar{v}_{PN}} + \frac{1}{\bar{v}_{dif}} \right)^{-1}. \quad (7.4-37)$$

Dieser Zusammenhang ist qualitativ in der Abb. 7.4-8 dargestellt.

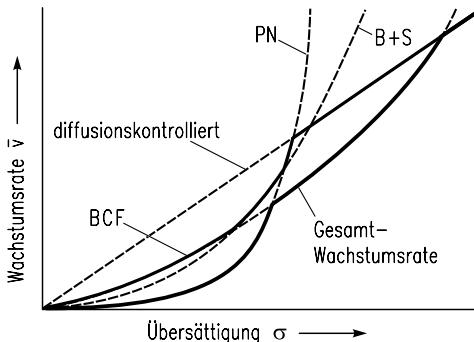


Abb. 7.4-8: Wachstumsrate als Funktion der Übersättigung.

Die wichtigsten geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der technischen Kristallisation über den ganzen Übersättigungsbereich sind das Wachstum nach BCF und die Diffusion. Deshalb wird im Folgenden eine vereinfachte Beziehung vorgestellt, welche nur diese beiden kinetischen Hemmungen berücksichtigt.

7.4.2.3 Wachstum mit Diffusions- und Integrationswiderstand

In der Mehrzahl der Fälle ist das Kristallwachstum weder allein durch Diffusion noch allein durch Integration bestimmt, sondern beide Mechanismen wirken limitierend. Dann geht man zweckmäßig von folgendem Ansatz für die Stoffstromdichte \dot{n} aus:

$$\dot{n} = k_g \cdot (\Delta \tilde{c})^g \quad (7.4-38)$$

wobei wieder $1 < g < 2$ gilt. Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Beziehung

$$\dot{n}_{dif} = \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}_I) \quad (7.4-39)$$

für reine Diffusionshemmung in Kombination mit der Beziehung für reine Integrationshemmung erhält man, wenn die unbekannte Konzentration \tilde{c}_I an der Grenzfläche (Interface) eliminiert wird (s. Abb. 7.4-7):

$$\dot{n} = k_r \cdot \left(\Delta \tilde{c} - \frac{\dot{n}}{\beta} \right)^r. \quad (7.4-40)$$

Diese Gleichung lässt sich für die Sonderfälle $r = 1$ und $r = 2$ nach der Stoffstromdichte \dot{n} auflösen:

$$r = 1: \quad \dot{n} = \frac{\Delta \tilde{c}}{1/\beta + 1/k_r}. \quad (7.4-41)$$

$$r = 2: \quad \dot{n} = \beta \cdot \Delta \tilde{c} + \frac{\beta^2}{2k_r} - \left(\frac{\beta^4}{4k_r^2} + \frac{\beta^3 \cdot \Delta \tilde{c}}{k_r} \right)^{1/2}. \quad (7.4-42)$$

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r von ungefähr vierzig verschiedenen Stoffsystmenen hat ergeben, dass sich die mittlere integrationsbestimmte Kristallwachstumsgeschwindigkeit \bar{v}_{int} in grober Näherung und für Zwecke der Abschätzung genügend genau mit folgender Gleichung berechnen lässt, wenn die Temperatur zwischen 20 °C und 30 °C liegt (Mersmann 1995)

$$\bar{v}_{int} = 2,25 \times 10^{-3} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m} \cdot \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right)^{2/3} \cdot \frac{1}{\ln(\rho_c/c^*)} \cdot \left(\frac{\Delta c}{\rho_c} \right)^2 \cdot \nu^2. \quad (7.4-43)$$

Hierin ist ν die Zahl der Ionen eines dissoziierenden Stoffes. Wenn diese Beziehung in Gleichung (7.4-42) eingesetzt wird, kommt man zu der allgemeinen Aussage nach Abb. 7.4-9, in welcher die dimensionslose Kristall-wachstumsgeschwindigkeit $G/(2k_d) = \bar{v}/\beta$ abhängig von der dimensionslosen Übersättigung $(\Delta c)/\rho_c$ mit dem Kristallisierungsparameter P^* entsprechend

$$P^* = \frac{\beta \cdot d_m}{D_{AB}} \cdot \left(\frac{c^*}{\rho_c} \right)^{2/3} \cdot \ln \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right) \quad (7.4-44)$$

aufgetragen ist. Die Diagonale beschreibt das rein diffusionslimitierte Kristallwachstum, welches nicht überschritten werden kann. Je nach Größe der dimensionslosen Übersättigung $\Delta c/\rho_c$ und des Parameters P^* ist die Kristallwachstums geschwindigkeit kleiner als im Falle eines reinen Diffusionswiderstands, weil eine zusätzliche Hemmung durch den Einbau oder die Integration der Wachstumseinheiten auftritt. Im dunkel schattierten Gebiet, welches mehr als eine Zehnerpotenz unterhalb der Diagonalen für reine Diffusionshemmung liegt, wird das Kristallwachstum praktisch nur noch durch die Einbaureaktion an der Kristalloberfläche

limitiert. Es muss jedoch betont werden, dass die Aussage von Abb. 7.4-9 nur Anhaltswerte für eine Temperatur von ungefähr 20 °C und für den Fall liefert, dass das Kristallwachstum weder durch Fremdstoffe noch durch Additive beeinflusst wird. Es gibt zahlreiche Hinweise, dass solche Stoffe das Wachstum stark vermindern oder sogar ganz blockieren können. Hinzu kommt, dass die *Gleichung (7.4-43)* die Häufigkeit von Versetzungen oder ganz allgemein die Rauigkeit der Kristalloberfläche nicht berücksichtigt, obwohl nach dem BCF-Modell die Wachstums geschwindigkeit wesentlich davon abhängt. Schließlich haben Versuche ergeben, dass der Spannungs- und Deformationszustand des Kristalls das Wachstum beeinflusst (Zacher und Mersmann 1995). So lässt sich erklären, dass eine verschieden große Wachstums geschwindigkeit gleich großer Kristalle auftritt, die sog. Wachstums dispersion, obwohl alle makroskopischen Umgebungsbedingungen wie Übersättigung, Temperatur, Anströmgeschwindigkeit und Turbulenzgrad vollkommen gleich sind.

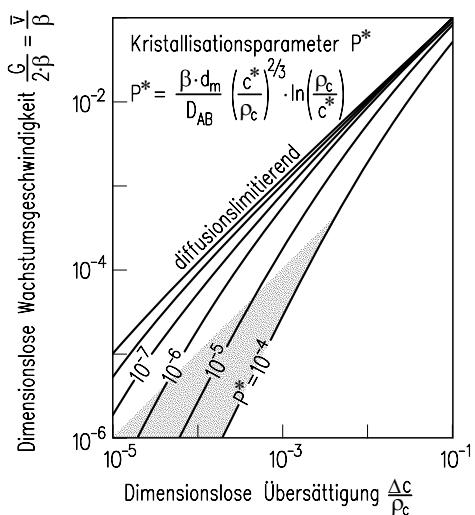


Abb. 7.4-9: Allgemeine Darstellung der dimensionslosen Wachstumsgeschwindigkeit.

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass das Wachstum von Kristallen in einer Lösung isotherm verläuft. Beim Einbau einer Wachstumseinheit wird zwar die negative Kristallisationsenthalpie frei, oder es muss die positive Enthalpie zugeführt werden, doch ist die Wärmekapazität der Lösung so groß, dass die Temperaturänderung i. Allg. sehr klein ist.

7.4.3 Aggregation und Agglomeration

Die Eigenschaften von Kristallisaten und Fällprodukten können wesentlich durch Aggregation und Agglomeration der entstandenen Primärpartikel beeinflusst werden siehe z. B. (Judat und Kind 2004; Schwarzer und Peukert 2004). In einem Partikelkollektiv, welches beispielsweise in einem Rührwerk oder einem Fließbett suspendiert ist, finden zahlreiche Zusammenstöße der Teilchen statt. Diese Kollisionen werden durch anziehende Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte) begünstigt und durch abstoßende Kräfte (z. B. elektrostatische Kräfte) behindert. Wenn sich in einem Partikelsystem in Abwesenheit von Übersättigung Teilchen vereinigen, spricht man von Aggregation. In einer übersättigten Lösung können aggregierte Kristalle zusammenwachsen. Dieser Vorgang wird Agglomeration genannt, siehe z. B. (Israelachvili 1995). Im Gegensatz zum Kristallwachstum ist die Übersättigung nicht die primäre Triebkraft für Partikelvereinigungsprozesse. Allenfalls besitzen Nanopartikel noch genügend große Diffusionskoeffizienten, dass sich ihre lokalen Konzentrationsdifferenzen diffusiv ausgleichen. Die Vereinigung von zwei oder mehr Partikeln erfordert die Vorgänge

- Kollision (eventuell durch Partikelkräfte begünstigt oder behindert oder verhindert) und
- Haften (durch Partikelkräfte in Lösungen ohne Übersättigung und/oder durch kristalline Brücken in übersättigten Lösungen).

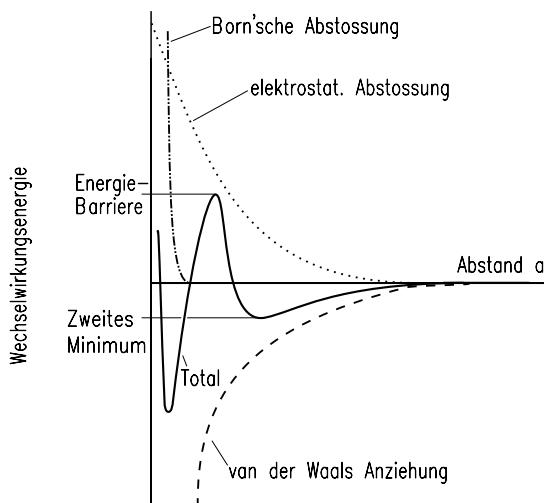


Abb. 7.4-10: Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes der Partikel nach der DLVO-Theorie.

In Abb. 7.4-10 sind anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung (gestrichelt) und abstoßende elektrostatische Wechselwirkung (gepunktet) zwischen Partikeln abhängig vom Abstand dargestellt. Ferner sind die Born'sche Abstoßung und die resultierende Gesamtwechselwirkungsenergie (durchgezogene Linie) mit einem relativen Maximum (entspricht einer Energiebarriere) und zwei relativen Minima dargestellt.

Es soll zunächst der einfache Fall behandelt werden, dass sich im interessierenden Abstandsbereich die gegensätzlichen Kräfte gerade aufheben und die resultierende Kraft Null ist. Es ist zweckmäßig, eine volumenbezogene Anzahldichte n_V entsprechend

$$n_V \equiv \frac{\text{Zahl der Teilchen}}{(\text{m}^3 \text{ Teilchenvolumenintervall})(\text{m}^3 \text{ Suspension})} \quad (7.4-45)$$

einzu führen, weil das Partikelvolumen bei den Prozessen, die die Teilchenzahl ändern (ohne Keimbildung und Wachstum), konstant bleibt. Die volumenbezogene Anzahldichtebilanz lautet

$$\frac{\partial n_V}{\partial t} + \frac{\partial(n_V \cdot G_V)}{\partial u} + n_V \cdot \frac{\partial V}{V \cdot \partial t} = B_{agg}(u) - D_{agg}(u) + B_{dis}(u) - D_{dis}(u) + B_u \cdot \delta(u - u_0) + \frac{n_{Vf} - n_{Vp}}{\tau}. \quad (7.4-46)$$

Hierin ist G_V (in m^3/s) die volumetrische Kristallwachstumsgeschwindigkeit, und $B_{agg}(u) - D_{agg}(u)$ sowie $B_{dis}(u) - D_{dis}(u)$ bedeuten die Nettopartikel-Bildungsrate von Teilchen mit dem Volumen u durch Aggregation bzw. Disruption. Der Quellterm B_u ist die Geburtsrate der kleinsten interessierenden oder messbaren Partikel mit dem Volumen u_0 . Die Vereinigungsrate von zwei Teilchen mit den Volumina u und $(v - u)$ zu einem Partikel v beträgt

$$D_{agg}(u) = n_V(v, t) \cdot \int_0^\infty \beta(u, v) \cdot n_V(u, v) \cdot du. \quad (7.4-47)$$

Die Größe β (in m^3/s) ist die Agglomerationsraten-Konstante oder das Aggregationskernel, welches von den Partikelvolumina u , $(v - u)$ und v abhängt. Die perikinetische Agglomeration ist diffusionslimitiert, und das Aggregationskernel der Kollision in monodisperser Suspension beträgt für Teilchen mit dem Durchmesser L

$$\beta_{col} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \approx \frac{8k \cdot T}{3\eta_L}, \quad (7.4-48)$$

wobei die Gültigkeit der Gleichung nach Einstein für den Diffusionskoeffizienten vorausgesetzt wurde. Handelt es sich um größere, monodisperse Partikel in einem Scherfeld mit der Scherrate $\dot{\gamma}$, spricht man von orthokinetischer Agglomeration, und das Kernel der Kollision beträgt:

$$\beta_{col} = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot L^3. \quad (7.4-49)$$

Jedes Kristallisat hat eine mehr oder weniger breite Korngrößenverteilung, und es treten nicht nur Kollisionen von zwei Partikeln auf. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass drei und mehr Teilchen gleichzeitig zusammenstoßen. Deshalb beschreibt schon die Modellierung als Zweierstoß die realen Verhältnisse gut. Für den Zusammenstoß zweier Kristalle mit den Durchmessern L_1 und L_2 berechnet man die Kollisionskernel:

- für die perikinetische Agglomeration:

$$\beta_{col} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) \cdot (L_1 + L_2) \text{ mit } L \approx (L_1 + L_2)/2 \quad (7.4-50)$$

- für die orthokinetische Agglomeration:

$$\beta_{col} = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{L_1}{2} + \frac{L_2}{2} \right)^3 \quad (7.4-51)$$

In Tabelle 7.4-1 sind einige Gleichungen der perikinetischen und orthokinetischen Agglomeration zusammengefasst. Die Agglomerationsrate $dN(t)/dt$ ist proportional zu N^2 , dem Quadrat der Partikelzahl pro Volumen. Sie nimmt - wenn keine weiteren Primärpartikel gebildet werden - mit der Zeit und ansteigender Aggregatgröße stark ab.

Ein weiterer interessanter Prozess ist der Zusammenschluss von Teilchen in Suspensionen mit beliebiger Partikelgrößenverteilung. Zunächst wird die volumenbezogene Anzahldichte n_V in die längenbezogene Anzahldichte n umgerechnet. In Abb. 7.4-11 ist gezeigt, dass ein Teilchen mit dem Durchmesser λ und dem

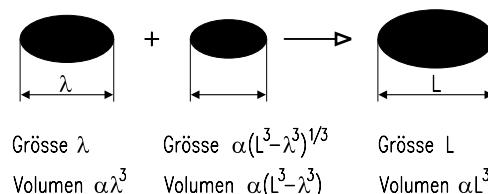


Abb. 7.4-11: Aggregation zweier Partikel.

Volumen $u = \alpha \cdot \lambda^3$ sich mit einem Teilchen des Durchmessers $\alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)^{1/3}$ und dem Volumen $v = \alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)$ vereinigt. Es ergibt sich ein Agglomerat der Größe L und des Volumens $\alpha \cdot L^3$:

$$(u) + (v) = (u + v) \\ \alpha \cdot \lambda^3 + \alpha \cdot (L^3 - \lambda^3) = \alpha \cdot L^3. \quad (7.4-52)$$

Die Teilchen des Durchmessers λ zählt man mit der Teilchenzahl N_λ , die des Durchmessers $\alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)^{1/3}$ mit $N_{L-\lambda}$. Im Intervall ist die Rate an Geburten durch Agglomeration proportional zum Kernel β sowie zum Produkt $N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}$. Im Fall einer Partikelgrößenverteilung müssen die Beiträge der einzelnen Intervalle summiert werden:

Tabelle 7.4-1: Perikinetische und orthokinetische Agglomeration.

Perikinetische Agglomeration
$\frac{dN(t)}{dt} = -4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d(1/N)}{dt} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L$
$\frac{dZ}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{N_0}{N(t)} \right) = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0$
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = 1 + 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0 \cdot t$
$N(t) = \frac{N_0}{1 + 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0 \cdot t}$
Orthokinetische Agglomeration
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3} A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot L^3 \cdot (t) \cdot N^2 \cdot (t)$
Oder mit dem Volumenanteil $\varphi_T = \alpha \cdot L^3(t) \cdot N(t) \neq f(t)$
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3\alpha} \cdot A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot N \cdot (t)$
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = \exp \left(\frac{2A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot t}{3\alpha} \right)$
$N(t) = \frac{N_0}{\exp(2A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot t / 3\alpha)} = \frac{\varphi_T}{\alpha \cdot L^3(t)}$

$$\left(\frac{dN_L}{dt} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\alpha(L^3 - \lambda^3)^{1/3}} \beta(\lambda, \alpha(L^3 - \lambda^3)^{1/3}) \cdot N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}. \quad (7.4-53)$$

Gleichzeitig verschwinden aus diesem Intervall Partikel nach einem erfolgreichen Zusammenschluss mit einem oder mehreren Teilchen (Death rate D). Die Netto-Rate durch Geburt und Tod beträgt dann

$$\left(\frac{dN_L}{dt} \right)_{netto} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\alpha(L^3 - \lambda^3)^{1/3}} \beta(\lambda, \alpha(L^3 - \lambda^3)^{1/3}) \cdot N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}}_{\left(\frac{dN_L}{dt} \right)_B} - \underbrace{N_L \sum_{\lambda=0}^{\infty} \beta(L, \lambda) \cdot N_\lambda}_{\left(\frac{dN_L}{dt} \right)_D} \quad (7.4-54)$$

(Hounslow 1990) hat gezeigt, wie sich die volumenbezogenen Raten $B_{agg}(V)$ und $D_{agg}(V)$ in die längenbezogenen Raten $B_{agg}(L)$ und $D_{agg}(L)$ umrechnen lassen:

$$B_{agg}(L) = \frac{L^2}{2} \cdot \int_0^L \beta(\lambda, (\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{1/3}) \cdot \frac{n(\lambda) \cdot n \cdot (\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{1/3}}{(\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \quad (7.4-55)$$

und

$$D_{agg}(L) = n(L) \cdot \int_0^\infty \beta(L, \lambda) \cdot n(\lambda) d\lambda. \quad (7.4-56)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen gelingt es, in der allgemeinen Anzahldichtebilanz neben der übersättigungsgetriebenen Kinetik (Keimbildung und Wachstum) die Agglomeration zu berücksichtigen. Allerdings werden Agglomerate und Aggregate mit zunehmender Größe immer stärker durch Strömungskräfte beansprucht, und u. a. sind es die interpartikulären Kräfte, die über Stabilität oder Bruch entscheiden. (David und Villermaux 1991) hat die volumenbezogenen Disruptionsraten für Geburt (B) und Tod (D) mit einer Disruptionsfrequenz $\Gamma(\alpha \cdot L^3)$ und einer Disruptionswahrscheinlichkeit $p(\alpha L^3)$ von Teilchen pro Volumenintervall formuliert:

$$B_{dis}(V) = \int_{\alpha L^3}^{\infty} \Gamma(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot v(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot p(\alpha \cdot \lambda^3, \alpha \cdot \lambda^3) \cdot n_v(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot d(\alpha \cdot \lambda^3) \quad (7.4-57)$$

und

$$D_{dis}(V) = \Gamma(\alpha \cdot L^3) \cdot n_v(\alpha \cdot L^3). \quad (7.4-58)$$

Die Größe $v(\alpha \cdot L^3)$ ist die volumenbezogene Zahl von entstehenden Teilchen, wenn ein Aggregat oder Agglomerat mit dem Volumen $(\alpha \cdot L^3)$ zerbricht. Die Festigkeit von Teilchen allgemein hängt vor allem von ihrer Größe L und von den interpartikulären Kräften F ab (oder den Energien $dE = F \cdot dD$ mit dem Abstand D). In Abb. 7.4-12 ist ein Übersichtsdiagramm dargestellt, welches eine Abschätzung erlaubt. Die van-der-Waals-Energie E_{vdW} zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit den Radien R_1 und R_2 berechnet sich beispielsweise aus

$$E_{vdW} = \frac{-A_{12}}{6 \cdot D} \cdot \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right). \quad (7.4-59)$$

Die Größe A_{12} nennt man Hamaker-Konstante. Je nach Stoffsystem nimmt sie Werte zwischen 10^{-21} J und 10^{-20} J an.

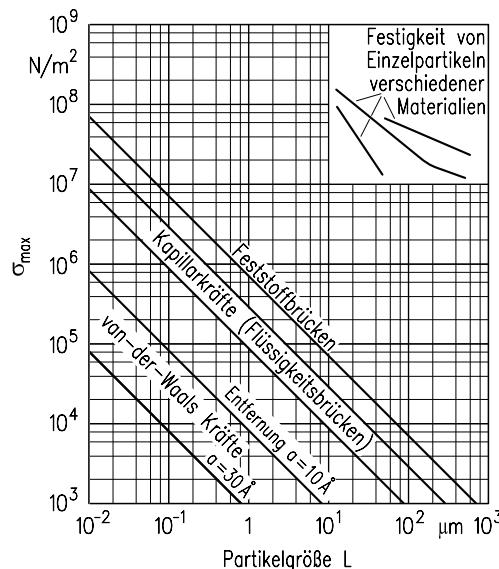


Abb. 7.4-12: Allgemeiner Zusammenhang zwischen maximal übertragbarer Zugspannung und primärer Partikelgröße für verschiedene Bindungsarten.

Die Kapillarkräfte durch Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei Teilchen sind ungefähr zwei Zehnerpotenzen größer als van-der-Waals-Kräfte. In Abb. 7.4-13 ist die dimensionslose Kraft $F^* = F_{max}/(\gamma_{LG} \cdot L)$ abhängig vom Abstand a bezogen auf den Partikeldurchmesser L für verschiedene Flüssigkeitsanteile φ mit

$$\varphi = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Feststoffvolumen}} \quad (7.4-60)$$

aufgetragen. Die größte Bindekraft F_{max} beträgt

$$F_{max} \approx (2 \div 2,5) \cdot \gamma_{LG} \cdot L, \quad (7.4-61)$$

wenn der Partikelabstand sehr klein ist, und zwar unabhängig vom Flüssigkeitsanteil (Schubert 1981). Handelt es sich nicht um eine flüssige, sondern um eine in einer übersättigten Lösung entstandene kristalline Brücke, ist die Risszähigkeit (Γ/K') die entscheidende Materialgröße, welche sich aus der Orowan-Gleichung

$$(\Gamma/K') \approx 1,7 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \tilde{c}_c \cdot N_A} \right)^{1/3} \quad (7.4-62)$$

abschätzen lässt. Die Risszähigkeit realer Kristalle ist etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Die höchste Zugfestigkeit besitzen Kristalle, die bei kleiner Übersättigung gewachsen sind. Mit einem Elastizitätsmodul von ungefähr $E \approx 2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ (oder $2 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$) erhält man gemäß $\sigma_{max} \approx 0,005 \cdot E$ Werte von $\sigma_{max} \approx 10^8 \text{ N/m}^2$ für 1 mm große Polykristalle.

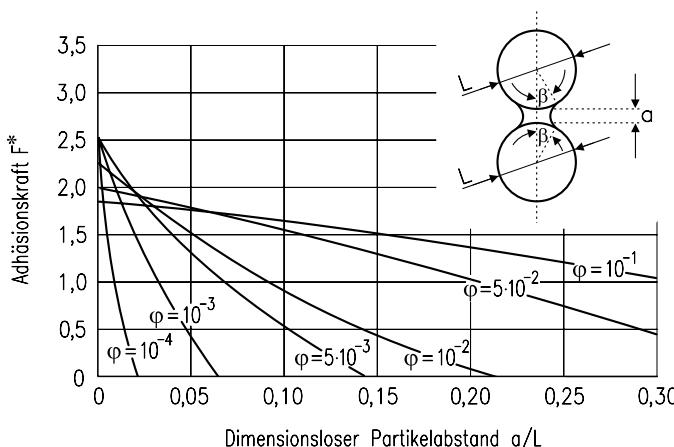


Abb. 7.4-13: Adhäsionskraft π aufgetragen über der dimensionslosen Entfernung a/L mit dem Flüssigkeitsanteil φ als Parameter.

Bisher wurde angenommen, dass zwischen den Kristallen bei der Aggregation oder Agglomeration keine Kräfte wirken oder sie sich gegenseitig gerade kompensieren. Da dies i. Allg. nicht zutrifft, werden im Folgenden einige Kräfte und ihre Resultierenden vorgestellt.

Kräfte zwischen den Teilchen

Wir wollen uns hier auf die DLVO-Kräfte (Derjaguin u. Landau 1941) sowie (Vervey u. Overbeek 1948) konzentrieren und andere Kräfte wie Solvations-, Hydrations- und Strukturkräfte nur erwähnen. Die van-der-Waals-Kraft $F_{vdW} = dE_{vdW}/dD$ wurde bereits vorgestellt: Die repulsive Kraft zwischen zwei Kugeln mit dem Radius r beträgt (Israelachvili 1995)

$$F_{rep} = 2\pi \cdot r \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \psi_0^2 \cdot \exp(-\kappa \cdot D) = 2\pi \cdot r \cdot \sigma^2 \cdot \frac{\exp(-\kappa \cdot D)}{\kappa \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}. \quad (7.4-63)$$

In dieser Gleichung ist $\varepsilon_0 = 8,857 \times 10^{-12}$ (As)/(Vm) die elektrische Feldkonstante, ε_r die relative Dielektrizität und D der Teilchenabstand. Die Zerfallsänge $1/\kappa$ oder der Debye-Hückel-Parameter hängt von der Ionenkonzentration N_i^0 der Ionenart i , von der elektrischen Elementarladung e und der Valenz z_i ab:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}{\sum (z_i \cdot e)^2 \cdot N_i^0} \right)^{1/2}. \quad (7.4-64)$$

Für das elektrische Potential ψ ist eine relativ einfache Gleichung gültig, wenn es sich um niedrige Elektrolytkonzentrationen mit $|z_i \cdot e \cdot \psi| < k \cdot T$ handelt:

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot D). \quad (7.4-65)$$

In Abb. 7.4-14 ist der Verlauf des elektrischen Potentials ψ abhängig vom Abstand D qualitativ dargestellt. Es wird zwischen der diffusen Bulkschicht und den geordneten Helmholtzschichten unterschieden. Die vorher eingeführte Größe σ ist die Ladungsdichte der Ionen.

Die resultierende Energie $E_{DLVO} = E_{vdW} + E_{rep}$ lässt sich mit der Hamaker-Energie E_{131} wie folgt schreiben:

$$E_{DLVO} = \pi r \left(-\frac{E_{131}}{12\pi \cdot D} + \frac{64N_i^0 \cdot k \cdot T \cdot \Gamma_0^2 \cdot \exp(-\kappa \cdot D)}{\kappa^2} \right). \quad (7.4-66)$$

Hierin ist r der Radius der Kugeln, und das dimensionslose Oberflächenpotential Γ_0 ergibt sich aus

$$\Gamma_0 = \frac{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2k \cdot T} - 1\right)}{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2k \cdot T} + 1\right)}. \quad (7.4-67)$$

Die DLVO-Theorie liefert folgende Aussagen:

- Hohe Oberflächenladungen in verdünnten Elektrolytlösungen liefern weit reichende Abstoßungskräfte und behindern die Aggregation und/oder Agglomeration.
- In konzentrierteren Lösungen können die Teilchen ein kinetisch stabiles Kolloid bilden oder auch — je nach Konzentration — dispergiert, also unaggregiert oder nicht-agglomeriert bleiben.
- Mit abnehmender Oberflächenladung der Teilchen verstärkt sich der Zusammenschluss von Partikeln immer mehr.
- Wenn die resultierende Interaktionsenergie bei der kinetischen Koagulation zu Null wird, tritt keine Hemmung der Partikelvereinigung mehr auf.
- Die anziehenden, den Zusammenschluss unterstützenden van-der-Waals-Kräfte dominieren, wenn das elektrische Potential und die Oberflächenladung der Teilchen zu Null werden.

Somit lassen sich durch die Zugabe von additiven Ionen in Form einer zugegebenen Elektrolytlösung die Vorgänge wesentlich beeinflussen und die vorher eingeführten Kernels β müssen korrigiert werden:

$$\beta = \beta_{col} \cdot W_{eff} \quad (7.4-68)$$

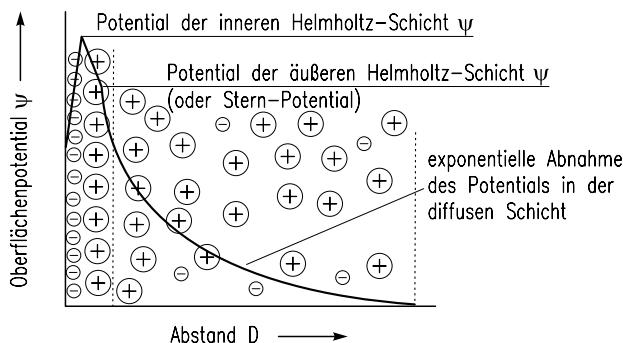


Abb. 7.4-14: Elektrostatisches Potential ψ als Funktion des Abstandes; von einer adsorbierten Schicht steigt es auf ein Maximum in der Helmholtzschicht, gefolgt von einem linearen Abfall bis auf das Stern-Potential. Der Potentialverlust in der Doppelschicht folgt der Guoy-Chapman-Gleichung.

Die Kollisionseffektivität W_{eff} entsprechend der Definition

$$W_{eff} = \frac{\text{Zahl der erfolgreichen Kollisionen}}{\text{Zahl der Kollisionen bei Abwesenheit von Partikelkräften}}$$

ergibt sich aus

$$W_{eff} = 2R \cdot \int_{2R}^{\infty} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(\frac{E(r)}{k \cdot T}\right) \cdot dr. \quad (7.4-69)$$

R ist der Radius der Partikel und $r (= D)$ der Abstand. Die Größe $E(r)$ ist das Interaktionspotential. Wenn die Voraussetzungen der DLVO-Theorie erfüllt sind und keine weiteren Kräfte zwischen den Partikeln in einer Suspension auftreten, ist $E(r) = E_{DLVO}$.

7.4.4 Keimbildung und -Wachstum in MSMPR-Kristallisatoren

Bei der Kristallisation ist stets die Übersättigung zu begrenzen, um nicht zu viele Keime und damit ein nicht gewünschtes feines Produkt zu erhalten. Der metastabile Bereich der homogenen Keimbildung wurde bereits in der Abb. 7.4-5 vorgestellt. Die in technischen Kristallisatoren in der Regel auftretenden Übersättigungen sind rund eine Zehnerpotenz kleiner als $\Delta c_{met,hom}$. Dies bedeutet, dass gut lösliche Stoffe mit $\tilde{c}^* > 0,1 \text{ mol/l}$ bei $\sigma < 0,1$ kristallisiert werden, also bei einer Übersättigung, bei welcher primäre, homogene Keimbildung vernachlässigbar ist. In sauberen Lösungen werden durch heterogene Keimbildung kaum Keime

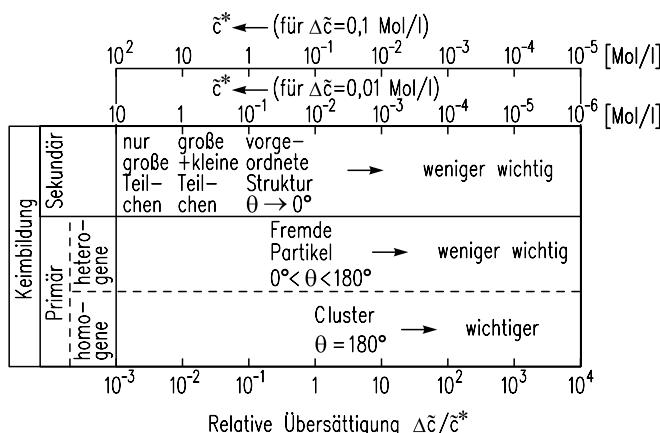


Abb. 7.4-15: Beziehung zwischen der Löslichkeit, der relativen Übersättigung und Keimbildungsmechanismen.

erzeugt. Dagegen entstehen bei Kristallisaten mit $L_{50} > 100 \mu\text{m}$ zahlreiche Abriebsteilchen durch Zusammenstoß von Kristallen mit Rührern, Pumpenlaufrädern, Apparatewänden oder auch mit anderen Kristallen. Sekundäre Keimbildung dürfte bei Systemen mit hoher Löslichkeit vorherrschen, welche zu groben Kristallisaten führen. Je kleiner die Löslichkeit, umso größer die relative Übersättigung σ , bei welcher kristallisiert wird, vergl. Abb. 7.4-15. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich heterogene primäre Keime bilden. Da die Kristallisate feiner ($L_{50} < 100 \mu\text{m}$) werden, entstehen deutlich weniger Abriebsteilchen, so dass die sekundäre Keimbildung abnimmt und der heterogene Keimbildungsmechanismus dominiert. Dagegen ist kaum mit homogener primärer Keimbildung zu rechnen, weil dies sehr hohe relative Übersättigungen erfordert, die allenfalls bei der Reaktions- oder Fällungskristallisation auftreten. Selbst dies dürfte nur zeitlich oder örtlich begrenzt zutreffen.

Eine allgemeine Vorausberechnung von Keimbildungsgeschwindigkeiten ist wegen der geschilderten komplizierten Zusammenhänge (Fremdstoff- bzw. Abriebsteilchen) schwierig, so dass sie experimentell bestimmt werden. Hierfür kann man kontinuierlich betriebene und ideal vermischt Rührwerkskristallisatoren mit kristalfreier Einspeisung und isokinetischem repräsentativem Produktabzug benutzen, sog. „Mixed Suspension Mixed Product Removal“ (MSMPR)-Kristallisatoren. Die Versuche werden so durchgeführt, dass bei verschiedenen Verweilzeiten τ kristallisiert und jeweils die Anzahldichte $n(L)$ bestimmt und in einem Anzahldichtediagramm dargestellt wird. Auf diese Weise lassen sich Wertepaare B_0 und G ermitteln. Abb. 7.4-16 zeigt die auf den Kristallvolumenanteil φ_T bezogene Rate der

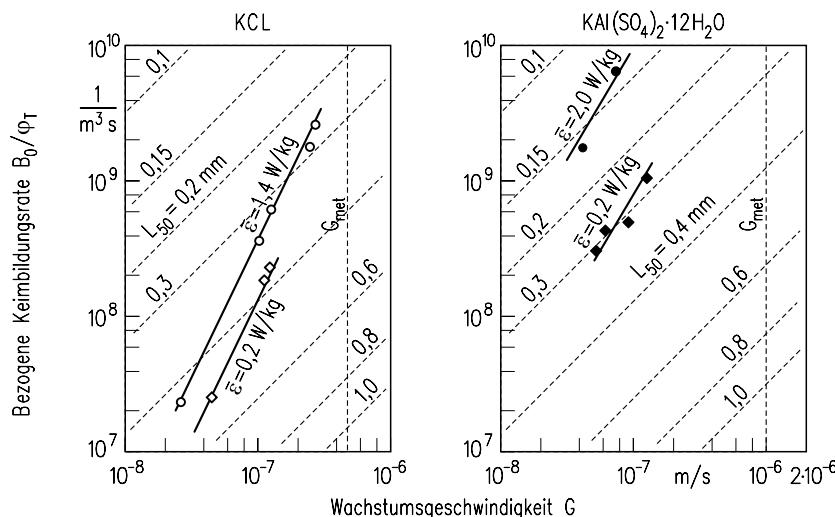


Abb. 7.4-16: Keimbildungsrate verschiedener Stoffsysteme.

Keimbildung B_0 abhängig von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit für Kaliumchlorid und Kalialaun, welche jeweils bei konstanter mittlerer spezifischer Leistung $\bar{\varepsilon}$ kristallisiert wurden.

Die beiden Geraden für Kaliumalaun zeigen, dass bei konstanter Wachstums geschwindigkeit G die Rate der sekundären Keimbildung B_0 mit der spezifischen Leistung $\bar{\varepsilon}$ ansteigt, was sich aus einer höheren Abriebsrate und einer dadurch verursachten größeren Zahl von Abriebsteilchen erklären lässt. Die Bestimmung der kinetischen Parameter Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit ist dann einfach und eindeutig, wenn sich für die Korngrößenverteilung des Kristallsates im Anzahldichte-Diagramm $n(L) = f(L)$ Geraden oder angenähert Geraden ergeben. Dies trifft i. Allg. zu, wenn die spezifische Leistung unter $\bar{\varepsilon} = 0,5 \text{ W/kg}$, die Suspensionsdichte unter $m_T = 50 \text{ kg/m}^3$ und entsprechend der Kristallvolumenanteil φ_T unter $\varphi_T = 0,02$ liegt und die mittlere Verweilzeit τ kürzer als $\tau = 5000 \text{ s}$ ist. Werden diese Betriebsparameter überschritten, entstehen bei hohen spezifischen Leistungen und Suspensionsdichten sowie langen Verweilzeiten soviele Abriebsteilchen, dass die Vereinfachungen der Anzahldichtebilanz nicht mehr zutreffen. Die Bestimmung der Größen B_0 und G für solche Fälle ist in der Literatur beschrieben (Garside et al. 2002).

7.5 Auslegung von Kristallisatoren

Die mittlere Verweilzeit in kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren beträgt häufig einige Stunden. Bei vorgegebenem Lösungsvolumenstrom \dot{V} eines Kühlungskristallisators ergibt sich dann das Kristallisatorvolumen zu $V = \dot{V} \cdot \tau$. Wählt man die Verweilzeit τ kürzer, wird das Kristallisat feiner. Dagegen ist die Übersättigung Δc bei langen Verweilzeiten sehr klein, so dass das Kristallisat sehr langsam wächst, aber, insbesondere bei hohen spezifischen Leistungen, abgerieben wird. Bei abriebsfreudigem Kristallisat (z. B. KNO_3) durchläuft deshalb die mittlere Korngröße L_{50} abhängig von der Verweilzeit τ bei $\tau \approx 1$ bis 2 Stunden ein Maximum. Entsprechend diesem Maximum wird häufig die mittlere Verweilzeit gewählt.

Bei der Auslegung des Kristallisators sind die Wärmeaustauscherflächen ausreichend groß vorzusehen, um bei der Kühlungskristallisation die Lösung entsprechend zu kühlen bzw. bei der Verdampfungskristallisation das Lösungsmittel zu verdampfen. Dabei sind die Wärmestromdichten $\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T$ und damit auch die Temperaturdifferenzen $\Delta T = \dot{q}/\alpha$ zwischen Lösung und Oberfläche des Wärme austauschers zu begrenzen. Denn wenn gemäß

$$\Delta c = \frac{dc^*}{dT} \cdot \Delta T = \frac{dc^*}{dT} \cdot \dot{q}/\alpha \quad (7.5-1)$$

die Übersättigung zu groß wird, kann eine so beträchtliche heterogene Keimbildung auftreten, dass ein sehr feines Produkt entsteht und die Wärmeaustauscherflächen schnell verkrusten. Bei der Verdampfungskristallisation wird daher bevorzugt die Vakuum-Entspannungsverdampfung eingesetzt.

Die Strömung und konkret die Rotorumfangsgeschwindigkeit und die spezifische Leistung ε sind so zu wählen, dass die Kristalle in Schwebefestigkeit gehalten werden und die Suspension ausreichend vermischt wird. Im Allgemeinen ist in Rührwerken ein Wert von $\bar{\varepsilon} = 0,5 \text{ W/kg}$ ausreichend. Bei einer Maßstabsvergrößerung mit $\bar{\varepsilon} = \text{const.}$ ist zwar mit der gleichen mittleren Korngröße zu rechnen, doch wird die Vermischung schlechter, denn eine konstante Makromischzeit in Modell- und Großausführung würde die gleiche Drehzahl des Rührers oder Umwälzorgans in beiden Kristallisatoren erfordern.

Weitere Modellgesetze von Rührwerkskristallisatoren zeigen, dass bei gleicher mittlerer spezifischer Leistung $\bar{\varepsilon}$ im Modellrührwerk und im großtechnischen Produktionskristallisator mit zunehmender Kristallisatorgröße und geometrischer Ähnlichkeit

- die mittlere Korngröße entweder konstant bleibt oder sogar geringfügig zunimmt,
- die Kristalle gleichmäßig im Rührwerk suspendiert werden und
- Lösung und Suspension schlechter vermischt sind, was verstärkt zu lokalen Unterschieden der Übersättigung Δc und der Suspensionsdichte m_T führt.

Die Suspensionsdichte m_T kann in Produktionskristallisatoren bis zu 500 kg/m^3 betragen, was Kristallvolumenanteilen von $\varphi_T = 0,2$ bis 0,25 entspricht.

Wesentliche Grundlagen zur Dimensionierung von Rührwerks- und Fließbettkristallisatoren wurden bereits im Kapitel „Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung“ vorgestellt. In kleinen Rührwerken ist das Suspendieren der Kristalle schwierig, während in großen Apparaten die Vermischung und damit die Gleichmäßigkeit der lokalen Übersättigung und Suspensionsdichte unzulänglich sind. In kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren soll das Verhältnis aus der mittleren Verweilzeit $\tau = V/\dot{V}$ und der Makromischzeit $t_{macro, turb} \approx 5(D^2/\bar{\varepsilon})^{1/3}$ möglichst groß sein.

Handelt es sich um Batch-Kristallisatoren, ist eine gute Vermischung i. Allg. gewährleistet, wenn die Zirkulationszeit τ_{circ} kurz im Vergleich zur Batchzeit ist

$(\tau_{circ}/\tau_{Batch} < 0,01)$. In sehr großen Apparaten kann der Fall auftreten, dass die Übersättigung rasch an den Kühl- oder Heizflächen oder an den Einspeisestellen abgebaut wird und in einem nennenswerten Volumenanteil des Apparates $\Delta c \approx 0$ ist. Dies lässt sich vermeiden, wenn die Mindestdrehzahl

$$n_{min} \approx 28 \frac{m_T}{\tau \cdot \Delta c} \approx 28 \frac{\varphi_T \cdot \rho_c}{\tau \cdot \Delta c} \quad (7.5-2)$$

nicht unterschritten wird. Hierin ist τ die mittlere Verweilzeit der Kristalle in kontinuierlich betriebenen Kühlungskristallisatoren. Danach erfordern Kristallisate, die bei kleiner Übersättigung nahezu diffusionslimitiert wachsen, relativ große Drehzahlen des Rührwerks. In kleinen Apparaten kann das „Off-Bottom-Lifting“ (Index BL) der Kristalle kritisch sein. Die mittlere spezifische Leistung $\bar{\varepsilon}_{BL}$ entsprechend

$$\bar{\varepsilon}_{BL} \sim \frac{\eta_L \cdot \Delta\rho \cdot g}{H \cdot \rho_L^2} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^{5/2} \quad (7.5-3)$$

ist umso größer, je größer der Unterschied $\Delta\rho$ zwischen der Kristalldichte ρ_c und der Lösungsdichte ρ_L ist. Ein großes Durchmesserverhältnis d/D ist im Hinblick auf die spezifische Mindestleistung günstig, vergleiche Kap. 2.

Handelt es sich um sehr große Rührwerke, ist für das vollständige Suspendieren (Avoidance of Settling, Index AS) eines bestimmten Kristallisats die spezifische Leistung

$$\bar{\varepsilon}_{AS} \sim \left[L \cdot \left(\frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho_L} \right)^3 \right]^{1/2} \quad (7.5-4)$$

erforderlich, welche mit der Korngröße L und der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ ansteigt. Dies führt dazu, dass große Kristalle besonders abriebsgefährdet sind und zahlreiche sekundäre Abriebskeime liefern. Deshalb sind die mittlere und die maximale Korngröße abriebskontrolliert, wenn es sich um grobe und abriebsfreudige (große Härte, aber geringe Risszähigkeit) Kristalle mit großer Dichte ρ_c handelt. Die industrielle Kristallisation verfolgt häufig das Ziel, im Hinblick auf niedrige Kosten bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung und beim Trocknen ein möglichst grobes Kristallisat mit einer engen Korngrößenverteilung wirtschaftlich herzustellen. Dies lässt sich in der Regel dann erreichen, wenn die ganze Produktionskapazität in nur einem Kristallisator untergebracht wird. Denn in einem großen Apparat, vorzugsweise ein Fließbett, ist die spezifische Suspendierleistung am geringsten mit dem Ergebnis, dass wenige sekundäre Abriebskeime gebildet werden. Der Kristallisator soll möglichst dauernd bei der optimalen Übersättigung Δc_{opt} betrie-

ben werden, die überall in der Suspension herrschen soll. Ist $\Delta c > \Delta c_{opt}$, wird das Produkt feiner und unreiner, ist dagegen $\Delta c < \Delta c_{opt}$, wird der Apparat nicht wirtschaftlich betrieben. Angaben zur optimalen Übersättigung finden sich in der Literatur (Mersmann und Löffelmann 1999).

In Tabelle 7.5-1 sind einige Richtwerte für die Dimensionierung und den Betrieb von Kristallisatoren angegeben, und zwar für gut lösliche Stoffe. Die Kristallisationskinetik solcher Stoffe wird in der Regel durch die sekundäre Abriebskeimbildung und durch den Übergang von der einbau- zur diffusionskontrollierten Wachstumsgeschwindigkeit G geprägt. Bei reiner Diffusionsbegrenzung gilt $G \sim \Delta c / \rho_c$. Mit abnehmender Löslichkeit des auszukristallisierenden Stoffes werden Kristallisatoren

- bei Übersättigungen $10^{-4} < \Delta c / \rho_c < 5 \times 10^{-2}$ oder
- relativen Übersättigungen $\sigma > 0,1$,
- im Bereich aktivierter Keimbildung und bei
- diffusionskontrolliertem Wachstum

Tabelle 7.5-1: Richtwerte industrieller Kristallisatoren (Produkte mit $c^* > 10 \text{ kg/m}^3$).

Bauart Größe	Zwangsumlauf (Forced Circulation)	Rührwerk (Draft Tube Baffled)	Fließbett (Fluidized Bed)
$m_T \text{ [kg/m}^3\text{]}$	$200 \div 300$	$200 \div 400$	$400 \div 600$
φ_T	$0,10 \div 0,15$	$0,10 \div 0,15$	$0,10 \div 0,15$
$\tau \text{ [h]}$	$1 \div 2$	$3 \div 4$	$2 \div 4$
$\bar{\varepsilon} \text{ [W/kg]}$	$0,2 \div 0,5$	$0,1 \div 0,5$	$0,01 \div 0,5$
$\Delta c / \rho_c$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$
$L_{50} \text{ [mm]}$	$0,2 \div 0,5$	$0,5 \div 1,2$	$1 \div 5(10)$

betrieben. Aus wirtschaftlichen Gründen wird in der Regel nur ein Apparat (und keine Schaltung mehrerer Apparate) gewählt. Die in einem solchen Fall erzielbare Korngröße L_{50} lässt sich grob abschätzen, wenn L_{50} über der relativen Übersättigung σ aufgetragen wird, siehe Abb. 7.5-1 (Mersmann 2001, Garside et al. 2002).

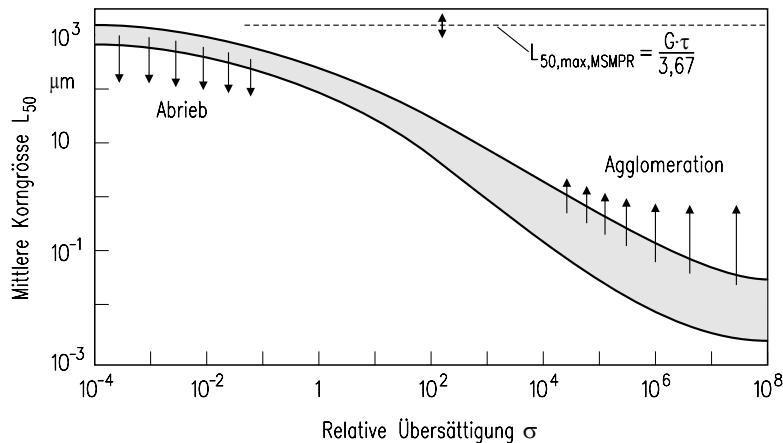


Abb. 7.5-1: Mittlere Korngröße abhängig von der relativen Übersättigung.

Nur wenn die MSMPR-Bedingungen erfüllt sind (u. a. kein Abrieb), ist $G \cdot \tau / L_{50} = 3,67$. Ist $\sigma < 0,1$, prägt häufig der Abrieb die mittlere und vor allem die maximale Korngröße L_{max} ($L_{max} \approx 2 \cdot L_{50}$). Dagegen ist für $\sigma > 10^3$ die mittlere Korngröße häufig von der Agglomeration abhängig. Nanopartikel lassen sich nur dann gewinnen, wenn die relative Übersättigung und damit die aktivierte Keimbildung groß sind und die Agglomeration verhindert wird. Aggregate, also Partikelzusammenschlüsse in Abwesenheit von Übersättigung, lassen sich in der Regel redispersieren.

Formelzeichen

B	$1/(m^4 \cdot s)$	Entstehungsrate
B_0	$1/(m^3 \cdot s)$	Keimbildungsrate
D	$1/(m^4 \cdot s)$	Verlustrate
D	m	(Partikel-)Abstand, Apparatedurchmesser
E	N/m^2	Elastizitätsmodul
ΔE_r	J/mol	Aktivierungsenergie
e	$A \cdot s$	elektrische Elementarladung ($e = 1,0602 \cdot 10^{-19} A \cdot s$)
G	m/s	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
He		Henrykoeffizient

H_V	N/m^2	Vickers Härte
h	$J \cdot s$	Plancksches Wirkungsquantum
K		Konstante
k_r, k_{ro}	var.	Aktionskonstanten
L	m	Kristallgröße
L	kg	Flüssigkeitsmasse
m_T	kg/m^3	Suspensionsdichte
Ne		Rührer-Newtonzahl
N_i^0	$1/m^3$	Ionenkonzentration
N	$1/m^3$	volumetrische Teilchenzahl
N_V		Rührer-Volumenstromzahl
n	$1/m^4$	Anzahldichte
P^*		Parameter
S		Übersättigung ($S \equiv c/c^* = 1 + \sigma$)
s	$1/(m^2 \cdot s)$	Stoßfaktor
\dot{T}	K/s	Kühlrate
u	m^3	Teilchenvolumen
v	m^3	Teilchenvolumen
v	m/s	Wachstumsgeschwindigkeit
W		Kollisionseffektivität
x_s	m	mittlere Sprungweite einer Wachstumseinheit
Z		Ungleichgewichtsfaktor nach Zeldovich
Z	$1/s$	Agglomerationsgeschwindigkeit

Griechische Symbole

α_0	$(A \cdot s \cdot m)^2/J$	Polarisierbarkeit
α		Volumen-Formfaktor
β		Oberflächen-Formfaktor
β	m^3/s	Agglomerationskernel
$\dot{\gamma}$	$1/s$	Scherrate
γ	J/m^2	Grenzflächenspannung
ϵ_0	$A \cdot s/(V \cdot m)$	elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} A \cdot s/(V \cdot m)$)
ϵ_r		relative Dielektrizität
η		Effizienzfaktor
κ	$1/m$	Debye-Hückel Parameter
λ	m	Partikeldurchmesser
μ	N/m^2	Gleitmodul
ν		Zahl der Ionen im Molekül
ν	$1/s$	Frequenz
ν_c		Poissonzahl
σ	$A \cdot s/m^2$	elektrische Ladungsdichte
σ		relative Übersättigung

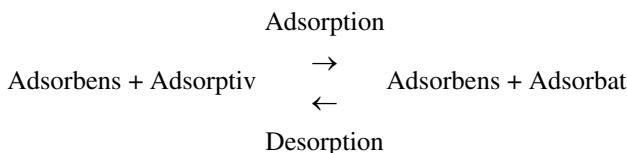
σ	N/m^2	Zugspannung
φ		Volumenanteil
φ_T		Kristallvolumenanteil
ψ	V	elektrisches Potential
Θ	<i>grad</i>	Randwinkel
Γ		Stoffparameter
Γ/K	J/m^2	Risszähigkeit
Φ		dimensionslose Keimbildungsrate

Indices

A	Addition, Oberfläche
a	Aktivitätsbezogen
ab	Abfuhr
agg	Agglomeration
at	atomar
$B + S$	Birth and Spread
c	kristallin
CL	Kristall-Lösung
col	Kollision
dif	diffusionslimitiert
dis	Disruption, Bruch
eff	effektiv
g	growth
h	halbdurchlässig
het	heterogen
hom	homogen
hyd	Hydrat
I	Interface
int	integrationslimitiert
K	Keim
L	Lösung, Längenbezogen
m	molekular
max	maximal
PN	Poly-Nucleation
r	rein, Reaktion
s	Impfen (seed)
sus	Suspension
Z	Zerfall
zu	Zufuhr

8 Adsorption

Unter Adsorption versteht man das Anlagern von Stoffen aus fluiden Phasen an feste Oberflächen. Es handelt sich somit um einen Oberflächeneffekt an festen Phasen. Tritt zusätzlich eine Aufnahme in das Innere eines nichtporösen Festkörpers, also ein Volumeneffekt auf, so spricht man von Okklusion oder Absorption. Der Begriff Sorption wird verwendet, wenn über das relative Ausmaß von Oberflächen- und Volumeneffekten nichts bekannt ist. Bei der Adsorption werden demnach eine oder mehrere Komponenten (Adsorptiv) aus einem Fluid (Flüssigkeit oder Gas) an Feststoffe (Adsorptionsmittel, Adsorbens) angelagert. Der umgekehrte Vorgang (Entfernen) heißt Desorption. Es handelt sich also um Stoffübergangsmechanismen im Zweiphasensystem Feststoff/Fluid:



Die mikroporösen Adsorbentien mit großer innerer Oberfläche haben die Eigenschaft, möglichst viel Adsorptiv anzulagern. Das in kondensierter Phase vorliegende Adsorbat wird technisch fast immer vom Adsorbens desorbiert, welches nach der sog. Regenerierung wieder für den Adsorptionsschritt zu Verfügung steht.

8.1 Technische Adsorbentien

Als technische Adsorbentien werden im wesentlichen Silicagel, Tonerdegel, Aktivkohle und Molekularsiebe eingesetzt. In Tab. 8.1.1 sind einige Eigenschaften derartiger Feststoffe angegeben. Ihre herausragende Eigenschaft ist eine große spezifische Oberfläche, welche meistens zwischen 300 und 1400 m^2/g liegt. Diese innere Oberfläche kommt durch eine große Zahl von kleinen Poren zustande, welche durch Aktivierungsprozesse und besondere Herstellungsmethoden erzeugt werden. Der Porendurchmesser liegt etwa im Bereich von 0,3 bis 10 nm. Die innere Oberfläche lässt sich mit Hilfe der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei monomolekularer Bedeckung der Oberfläche ermitteln.

Tabelle 8.1-1: Eigenschaften industriell wichtiger Adsorbenien.

Adsorbent	Silicagel engporig	Silicagel weitporig	Molekularsieb	Aluminiumoxid aktiviert	Aktivkohle engporig	Aktivkohle weitporig
Haupťbestandteil	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	C
Kongröße, mm	1-5	1-5	1-5	2-10	3-10	3-10
wahre Dichte, kg/m ³	2200	2200	2600	3000	2000	2200
scheinbare Dichte, kg/m ³	1100	1100	1100-1500	1200	800	600-700
Schittidichte, kg/m ³	700-800	400-800	600-900	700-850	400-500	300-500
Mikroporenvolumen, cm ³ /g	0,35-0,45	0,30-0,45	0,25-0,30	0,40	0,25-0,40	0,20-0,30
Makroporenvolumen, cm ³ /g	< 0,10	0,25-0,10	0,30-0,40	0,10	0,20-0,40	0,30-0,50
spez. Oberfläche, m ² /g	600-850	250-350	500-1000	100-400	1000-1800	1000-1500
spez. Wärmekapazität, J/(kg K)0,92	0,92	0,92	0,88	0,76-0,84	0,76-0,84	0,76-0,84
Wärmeleitfähigkeit, W/(m K)	0,20	0,20	0,13	0,12	0,1	0,1

Mikroporen liefern den überwiegenden Anteil der aktiven Oberfläche. Aktivkohlen und Molekularsiebe weisen vor allem Porendurchmesser unter 2 nm auf. Die größeren Makroporen über 50 nm bestimmen häufig die Adsorptionskinetik. Adsorbentien wie Kieselgel, Aluminiumoxid und Molekularsieb sind hydrophil und besitzen polare Oberflächeneigenschaften. Die Kapazität derartiger Stoffe wird meistens anhand von Wasserdampfisothermen beurteilt.

Dagegen hat Aktivkohle einen hydrophoben Charakter und adsorbiert bevorzugt unpolare, mit Wasser nicht mischbare organische Stoffe. An Aktivkohlen können jedoch Oberflächenoxide entstehen oder funktionelle Gruppen eingebaut sein, so dass sich der hydrophobe Charakter derartiger Stoffe ändert. Die Kapazität kohlenstoffhaltiger Adsorbentien wird häufig mit Hilfe von Benzolisothermen beurteilt.

Technische Bedeutung haben insbesondere die folgenden Adsorbentien:

- Eng- und weitporiges Silicagel oder Kieselgel. Es besteht aus fast reinem amorphen SiO_2 (97,3%), welches meistens in körniger Form in den Handel kommt. Es ist chemisch neutral und mit Ausnahme der Flusssäure gegen alle Säuren beständig. Silicagele sind zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten geeignet. Weitporiges Gel wird als so genanntes "Puffergel" zum Abscheiden von Wassertröpfchen aus Gasen verwendet.
- Zeolithische Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Aluminiumsilikate, welche bei höheren Temperaturen Wasser abgeben. Ausgehend von Natrium-Aluminiumsilikat werden bei einer Hydrothermal-Synthese die Natriumionen durch andere Kationen (Li^+ , K^+ , Ca^{2+}) ausgetauscht, wodurch im Zeolithkristall Käfige mit unterschiedlich weiten Öffnungen oder Mikroporen entstehen, die zwischen 0,3 nm und 1 nm liegen. Somit können nur Moleküle in den Käfig gelangen und adsorbiert werden, deren Durchmesser kleiner als der Öffnungsdurchmesser ist. Damit gelingt z. B. eine selektive Trennung von gerade- und verzweigtketten Kohlenwasserstoffen. Die im Bereich von 1 μm bis 15 μm anfallenden Mikrokristalle werden mit einem Tonbinder pelletisiert, wobei in den Pellets mit Durchmessern zwischen einem und fünf mm Makroporen mit Weiten über 50 nm entstehen. Zeolithe werden bei Temperaturen von ungefähr 650 °C kalziniert, wodurch aktivierte Adsorbentien mit großer Adsorptionskapazität entstehen.
- Aktivierte Aluminiumoxide kommen körnig mit Partikeldurchmessern zwischen 2 mm und 10 mm in den Handel und werden häufig zur Gas- und Flüssigkeitstrocknung eingesetzt. Diese Adsorbentien sind säureempfindlich, jedoch gegenüber schwachen Alkalien gut beständig.

- Kohlenstoff oder allgemein kohlenstoffhaltige Adsorbentien wie Aktivkohle, Aktivkoks, Graphit und Kohlenstoff-Molekularsiebe sind hochporöse Feststoffe, welche dank ihres hydrophoben Charakters bevorzugt organische Stoffe und unpolare Adsorptive anlagern. Das amorphe Gerüst besteht aus Mikrokristallen, aufgebaut aus Graphitgittern. Kohlenstoffhaltige Adsorbentien entstehen durch Karbonisierung organischer Materialien (Holz, Kohle, Koks) bei niedriger Temperatur und anschließender Aktivierung. Kohlenstoff-Molekularsiebe zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Mikroporen im Bereich von 0,3 nm bis 0,9 nm aus und entstehen aus Anthrazit durch partielle Oxidation und einer nachfolgenden thermischen Behandlung, bei welcher vorher zugemischte Polymere (Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid) zersetzt werden. Dabei bilden sich die Mikroporen. Alle kohlenstoffhaltigen Adsorbentien oxidieren und brennen in Anwesenheit von Sauerstoff bei höheren Temperaturen.
- Adsorbensharze sind Kopolymerisate aus Styrol und Divinylbenzol, welche im Gegensatz zu Ionenaustauscherharzen keine funktionellen Gruppen enthalten. Diese Adsorbentien bieten den Vorteil, Eigenschaften wie die Porenweiten, Porenvolumina, die innere Oberfläche und die Polarität in einem weiten Bereich zu ändern. Außerdem gelingt es, hydrophile oder hydrophobe innere Oberflächen einzustellen, was zur selektiven Trennung polarer und unpolärer Stoffe beiträgt. Adsorbenspolymere sind nur bis 180 °C beständig.

Die wichtigsten Eigenschaften zur Charakterisierung von Adsorbentien sind die Porosität, das Mikro- und das Makroporenvolumen, die spezifische innere Oberfläche und die Porenradienverteilung. Das Mikroporenvolumen von Poren unter 2 nm liegt im Bereich von $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ und ist eine Maß für die Adsorbenskapazität. Die Porenvolumenverteilungen der Adsorbentien sind im Allgemeinen zweigipflig mit einem Maximum in Mikroporenbereich und einem weiteren bei den Makroporen. In Abb. 8.1-1 sind Porenvolumenverteilungen oxidischer Adsorbentien dargestellt, während Abb. 8.1-2 Verteilungen von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zeigt.

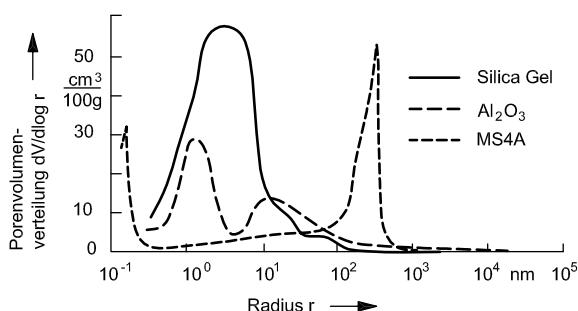


Abb. 8.1-1: Porenvolumenverteilung oxidischer Adsorbentien.

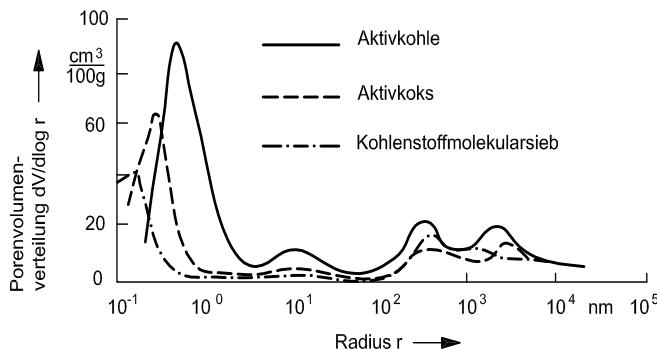


Abb. 8.1-2: Porenvolumenverteilung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien.

Zeolith- wie auch die Kohlenstoff-Molekularsiebe sind durch Maxima bei Porenweiten unter 1 nm gekennzeichnet, ebenso Aktivkohle und -koks. Die Porenweiten bestimmen maßgeblich die Art und die Geschwindigkeit des Stofftransports im Adsorbenspellet, wie später gezeigt wird.

8.2 Adsorptionsapparate

Man könnte vermuten, dass ähnlich wie in der Rektifikations-, Absorptions- und Extraktionstechnik auch bei der Adsorption der kontinuierlich betriebene Gegenstromapparat vorherrscht. Dies ist jedoch nicht zutreffend, weil das kontinuierliche Fördern eines festen Adsorbens durch einen Apparat schwieriger ist als bei einem Fluid. Deshalb werden fast ausschließlich diskontinuierlich betriebene Festbetten eingesetzt. Da in kontinuierlich betriebenen Produktionsanlagen auch kontinuierliche Fluidströme anfallen, ordnet man mindestens zwei Betten nebeneinander an, von denen das eine mit dem Adsorptiv beladen und das andere regeneriert wird. In weiteren Betten könnte der Druck auf- oder abgebaut werden.

In Abb. 8.2-1 ist eine Anlage mit zwei Festbetten dargestellt, wobei das Rohfluid das erste Bett von oben nach unten durchströmt, während im zweiten Bett sich ein heißes Regenerierfluid von unten nach oben bewegt. Dies ist mit Rücksicht auf die Effizienz der Desorption vorteilhaft, kann jedoch zum Fließzustand des Adsorbens führen, wenn es nicht durch einen Rost mit Sieb oben eingesperrt ist.

Bei dem in Abb. 8.2-1 dargestellten Temperaturwechselverfahren (Temperature Swing Adsorption, TSA) wird die Adsorbentschüttung bei der Desorption direkt durch das heiße Fluid erwärmt und dem Adsorbat die Desorptionswärme zugeführt. Die Regeneriermethode durch direkte oder indirekte Zufuhr von Wärme wird in der Regel angewendet, wenn die Desorptionswärme groß ist (über 30 kJ/mol).

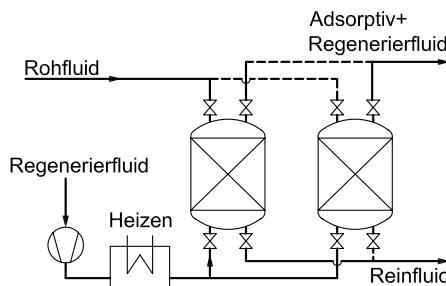


Abb. 8.2-1: Adsorptionsanlage mit zwei Festbetten (Adsorber und Desorber).

Im Fall von Gasen mit niedrigen Phasenänderungswärmen kommen häufig Druckwechselverfahren (Pressure Swing Adsorption, PSA, und Vacuum Swing Adsorption, VSA) zum Einsatz. In Abb. 8.2-2 ist eine Vierbettanlage dargestellt, welche die Komponenten N₂, CO, CH₄ und CO₂ von Wasserstoff trennt. Im ersten Adsorber werden alle Gase außer Wasserstoff adsorbiert, während im zweiten Apparat entspannt wird und das austretende Gas als Regeneriergas für den dritten Adsorber dient. Gleichzeitig wird der vierte Behälter mit Reinwasserstoff bespannt, welcher aus dem ersten Adsorber stammt. Wenn dieser mit Verunreinigungen des Wasserstoffs beladen ist, werden die Aufgaben der einzelnen Apparate zyklisch vertauscht, wie es die Druckverläufe abhängig von der Zeit zeigen.

Drehadsorber zeichnen sich dadurch aus, dass sich sehr kompakt viele Festbettadsorber mit zeitlich versetzt darin ablaufenden Vorgängen anordnen lassen. Die Abb. 8.2-3 zeigt einen kontinuierlich betriebenen Achtsegment-Drehadsorber, bei welchem in sechs Segmenten adsorbiert, das siebte Segment durch ein Heißgas regeneriert und das achte gekühlt wird. Solche Apparate werden häufig für die Abgasreinigung eingesetzt. Kontinuierlich anfallende Fluidströme lassen sich in Wander- und Fließbettadsorbern behandeln.

In Abb. 8.2-4 ist ein Wanderbettadsorber dargestellt, der z. B. mit Koks als Adsorbens betrieben wird und Schwefeldioxid und Stickoxide aus Rauchgasen entfernt. Der Koks wandert von oben nach unten, während das Gas radial von innen nach außen strömt. Dank dieser Kreuzstromschaltung und des kurzen Strömungsweges des Gases in der Schüttung lässt sich ein geringer Druckverlust der i. Allg. großen Rauchgasströme erreichen. Dies trifft auch auf den in Abb. 8.2-5 dargestellten, radial durchströmten Festbettadsorber zu, der große Rohgasmengen bei geringen Druck- und Wärmeverlusten verarbeiten kann.

Gelegentlich werden auch kontinuierlich betriebene Adsorber gebaut, in welchen sich das Adsorbens im Fließzustand von oben nach unten über einzelne Böden bewegt. In Abb. 8.2-6 ist ein mehrstufiger Gegenstromadsorber dargestellt, wel-

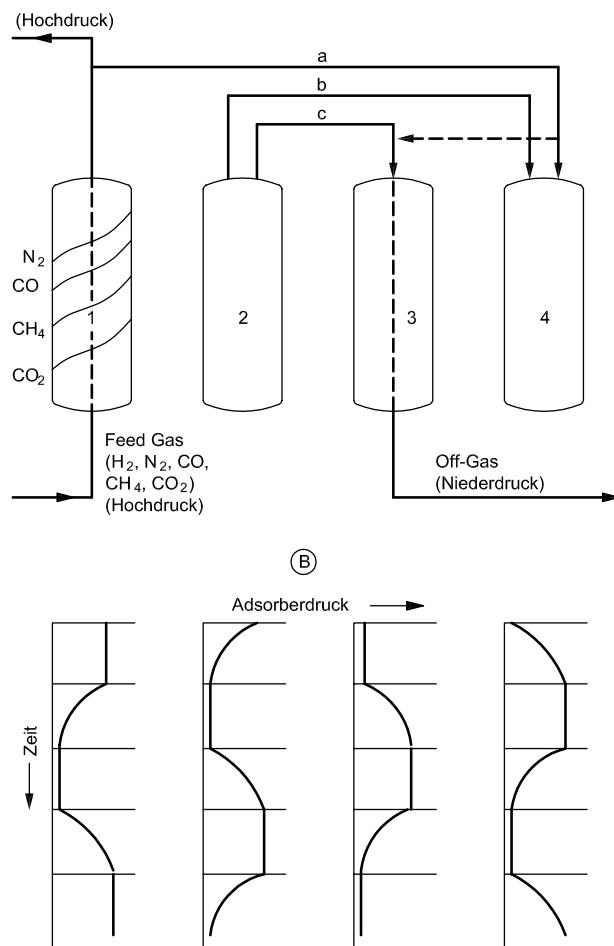


Abb. 8.2-2: Druckwechselanlage mit vier Festbetten (a Druckaufbau, b Entspannen und Bespannen, c Entspannen - Purging).

cher oben eine Adsorptionszone und unten eine Regenerierzone aufweist. Ein derartiger Apparat ist geeignet, kontinuierlich feuchte Luft zu trocknen, welche am unteren Ende der Adsorptionszone eintritt. Oben verlässt die trockene Luft den Apparat. Das Adsorbens wandert kontinuierlich von oben nach unten über einzelne Siebböden, auf welchen sich Fließbetten ausbilden. Das beladene Adsorbens gelangt in die untere Regenerierzone, bewegt sich dort im Gegenstrom zum aufsteigenden heißen Gas und wird dabei regeneriert. Der vom Adsorbat entladene Feststoff wird pneumatisch durch die senkrechte Leitung nach oben gefördert.

Die Abb. 8.2-7 zeigt den sog. Hypersorber, welcher das kontinuierliche Trennen eines binären Gasgemisches in die beiden Komponenten gestattet. Das Ausgangs-

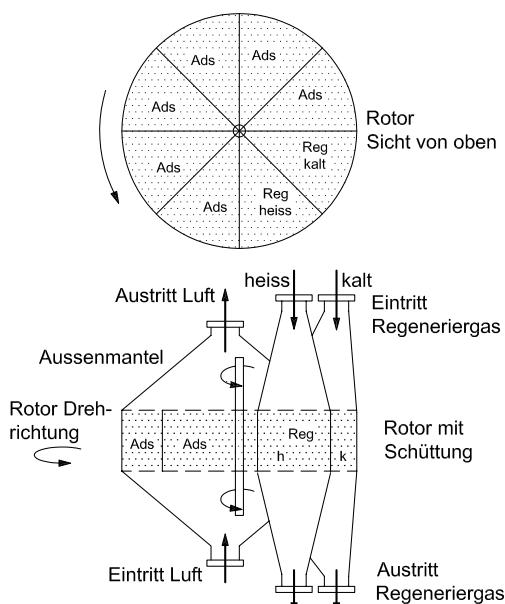


Abb. 8.2-3: Kontinuierlich betriebener Drehadsorber zur Abluftreinigung.

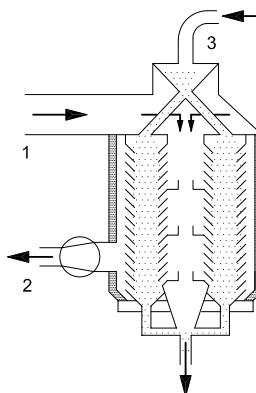


Abb. 8.2-4: Kontinuierlich betriebener Wanderbettadsorber mit Kreuzstromführung.

gemisch wird in der Mitte der Kolonne eingespeist. Das von oben nach unten wandernde Adsorbens adsorbiert nur eine Gaskomponente, während die andere als Kopfprodukt abgezogen wird. Die adsorbierte Komponente wird in der Ausdampf- oder Regenerierzone desorbiert und oberhalb dieser Zone als Bodenprodukt abgezogen. Das Adsorbens tritt unten aus der Kolonne aus und gelangt durch pneumatischen Transport wieder nach oben, wird dort gekühlt und der Adsorptionszone zugeleitet.

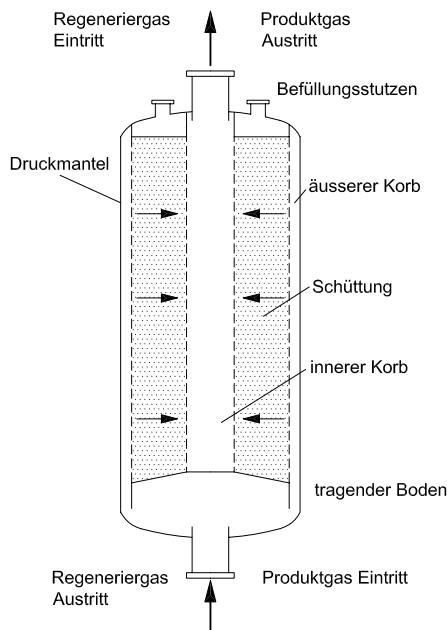


Abb. 8.2-5: Radial durchströmter Adsorber für große Gasmengen.

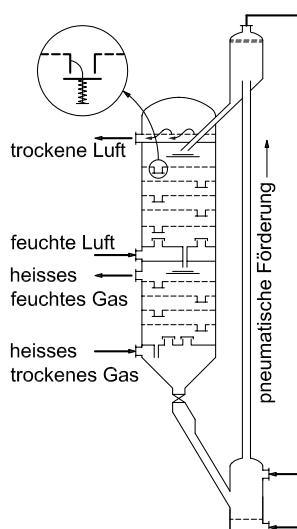


Abb. 8.2-6: Kontinuierlich betriebener Gegenstromadsorber zum Trocknen von Luft.

Bei der Flüssigphasenadsorption kommen häufig axial oder radial durchströmte Festbetten zum Einsatz, gelegentlich auch Wander- und Fließbetten. Aktivkohlebetten werden z. B. eingesetzt, um organische Komponenten aus Trink- oder

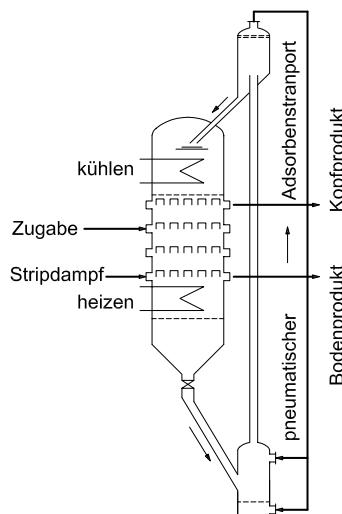


Abb. 8.2-7: Kontinuierlich betriebener Gegenstromadsorber zum Trennen eines Gasgemisches.

Abwasser zu entfernen, sofern diese in niedriger Konzentration vorliegen. Denn die Regenerierung des Adsorbens ist aufwändig, weil das Wasser zunächst aus der Schüttung und dann aus den Körnern zu entfernen ist. In manchen Fällen wird das beladene kohlenstoffhaltige Adsorbens verbrannt. Neben Wander- und Fließbetten kommen auch Suspendierrührwerke zum Einsatz, in welchen die zu behandelnde Flüssigkeit mit dem Adsorbens in Kontakt gebracht wird. Eine entsprechende Anlage ist in Abb. 8.2-8 dargestellt. Das Umwälzorgan im Rührwerk hat die Aufgabe, die festen Teilchen in Schwebeflüssigkeit zu halten und den Stoffübergang zwischen der Flüssigkeit und den Adsorbenspartikeln zu verbessern. Die Behandlungsdauer hängt von der Kinetik des Stoffübergangs am und im Partikel ab, was später erläutert wird. Die Suspension wird nach der Adsorptionsperiode einem Trenngerät

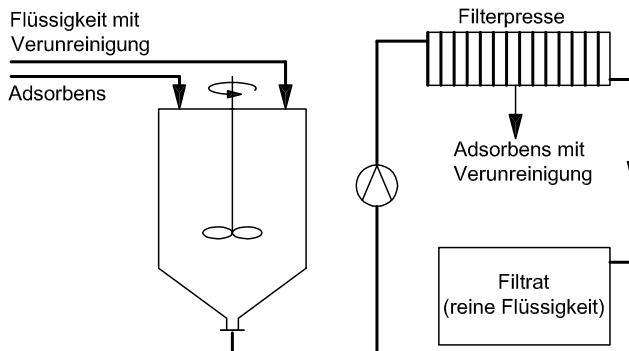


Abb. 8.2-8: Adsorptionsanlage zur Behandlung von Flüssigkeiten.

(Siebe, Filter, Zentrifuge) zugeführt, welches mechanisch die Suspension in die gereinigte Flüssigkeit und das beladene Adsorbens trennt. Wenn das Adsorbens nach dem Temperaturwechselverfahren durch direkte oder indirekte Wärmezufuhr regeneriert wird, werden der erste und der zweite Trocknungsabschnitt durchlaufen, wie es im Kapitel "Trocknen" im Einzelnen beschrieben wird.

8.3 Sorptionsgleichgewichte

Die Sorptionsgleichgewichte wurden bereits im ersten Kapitel vorgestellt und dargelegt, dass die theoretische Vorausberechnung *vom Molekül her* noch sehr am Anfang steht (Mersmann et al. 2002). Deshalb sollen in diesem Abschnitt die Schwierigkeiten der Vorhersage kurz gestreift und Messmethoden vorgestellt werden. Ein Problem besteht darin, dass sich Adsorbentien von Hersteller zu Hersteller und sogar von Charge zu Charge unterscheiden, obwohl charakteristische Eigenschaften wie z. B. die chemische Zusammensetzung, Porenradienverteilung und Porenvolumina fast vollständig übereinstimmen. Das Sorptionsgleichgewicht kann durch geringste Verunreinigungen wesentlich beeinflusst werden, worin ja andererseits die Chance zur Herstellung sehr selektiv wirkender Adsorbentien liegt. Somit kommt der experimentellen Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten große Bedeutung zu.

Mikrowaagen werden häufig eingesetzt, um Einkomponenten-Adsorptionsisothermen in der Gasphase zu messen. Der Partialdruck des Adsorptivs kann über eine Waschflasche und einen Austauschkühler eingestellt (Scholl 1991) oder über die Konzentration gaschromatographisch ermittelt werden. Bei der Bestimmung von Mehrkomponenten-Sorptionsgleichgewichten lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Adsorptive mittels geeigneter Gasanalysatoren (z. B. Gaschromatographen nach entsprechender Kalibrierung) messen. Die Zusammensetzung eines Ausgangsgemisches wird über Messungen von Druck, Temperatur und Molanteilen nach dem Gesetz idealer Gase unter Berücksichtigung von Realgasfaktoren berechnet. Durch Kontakt eines bestimmten Gasvolumens mit einer definierten Adsorbensmasse stellt sich (manchmal erst nach Stunden) das Gleichgewicht ein. Danach werden die Stoffmengen der nicht adsorbierten, also im Gas verbliebenen Komponenten wiederum über den Druck, die Temperatur und die Molanteile ermittelt. Durch Differenzbildung der Stoffmengen lassen sich auf der Basis des Stofferhaltungssatzes die Konzentrationen im Adsorbat bestimmen (Sievers 1993, Markmann 2000). Neben der hier beschriebenen volumetrischen Methode wurden Mehrkomponenten-Sorptionsgleichgewichte auch fluiddynamisch an Festbetten ermittelt (Schweighart 1994). Dazu muss neben der Bestimmung von Druck, Temperatur und Molanteilen der Volumenstrom des Trägergases gemessen werden.

Bei der experimentellen Ermittlung von Mehrkomponenten-Sorptionsgleichgewichten in der flüssigen Phase kommen häufig Schüttelkolben zum Einsatz (Fritz 1978, Mehler 2003). Die Ausgangskonzentrationen der Adsorptiven und der Trägerflüssigkeit (häufig Wasser) lassen sich gravimetrisch mit Hilfe von Mikrowaagen sehr genau bestimmen. Die Messung der oft sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen ist schwierig. Eine Möglichkeit besteht darin, die (sehr geringe) Stoffmenge im Adsorbat durch Festphasen-Extraktion zu isolieren und dann mittels Gaschromatographen zu ermitteln.

8.4 Ein- und mehrstufige Adsorber

Es soll hier gezeigt werden, wie sich zweckmäßig Massen- und Stoffbilanzen ein- und mehrstufiger Ad- und Desorber formulieren lassen, wenn bei einem isothermen Betrieb die die Stufe verlassenden Ströme miteinander im Gleichgewicht stehen.

8.4.1 Die einstufige Apparatur

In Abb. 8.4-1 ist eine einstufige Adsorptionseinheit gezeigt. Die feste Phase soll mit S und die fluide Phase mit G bezeichnet werden. Handelt es sich um das unbeladene, "reine" Adsorbens, wird der Index r angefügt. Entsprechend wird die Trägerfluidphase mit \dot{G}_r bezeichnet. Der \dot{S}_r -Strom wird von der Beladung X_0 auf die Beladung X_1 angereichert. Dagegen gibt der \dot{G}_r -Trägerstrom das Adsorptiv ab, so dass sich dessen Beladung von Y_0 auf Y_1 vermindert. Mit der Stoffbilanz

$$\dot{S}_r \cdot (X_1 - X_0) = \dot{G}_r \cdot (Y_0 - Y_1) \quad \text{oder} \quad -\frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} = \frac{Y_0 - Y_1}{X_0 - X_1} \quad (8.4-1)$$

lässt sich die Steigung $-\dot{S}_r/\dot{G}_r$ in das Gleichgewichtsdiagramm eintragen. Im Falle des Desorbierens oder Trocknens gibt der Feststoff eine Komponente ab, welche von der G -Phase aufgenommen wird. Deshalb befindet sich der Punkt X_0 , Y_0 ,

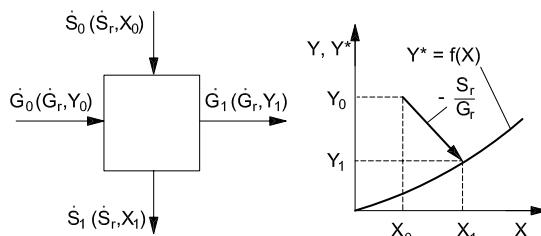


Abb. 8.4-1: Schema eines einstufigen Adsorbers und zugehöriges Arbeitsdiagramm.

der die Beladung der in die Apparate eintretenden Ströme kennzeichnet, jetzt unterhalb der Gleichgewichtskurve, wie es in der Abb. 8.4-2 gezeigt ist.

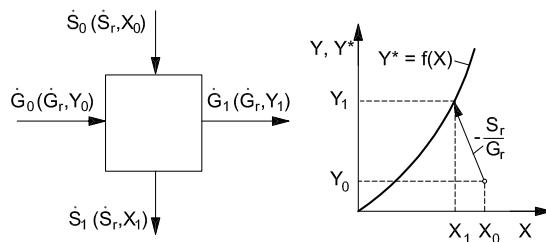


Abb. 8.4-2: Schema eines einstufigen Desorbers und zugehöriges Arbeitsdiagramm.

Hinsichtlich des Steigungsmaßes \dot{S}_r/\dot{G}_r lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden.

- Für $\dot{S}_r/\dot{G}_r \rightarrow 0$ findet praktisch keine Ab- (Adsorption) oder Anreicherung (Desorption) der fluiden Phase statt und die Beladung der festen Phase liegt auf der Gleichgewichtskurve.
- Für $\dot{S}_r/\dot{G}_r \rightarrow \infty$ bleibt die Beladung der festen Phase nahezu konstant und die fluide Phase verlässt die Stufe mit der Gleichgewichtsbeladung, die zur Eintrittsbeladung der festen Phase auf der Gleichgewichtskurve liegt.

Der technische Adsorber kann in der Regel nicht isotherm betrieben werden, weil Phasenänderungswärmen dies verhindern. Somit ändert sich die Lage der Gleichgewichtskurve. Außerdem würde sich das Gleichgewicht erst nach unendlich langer Zeit einstellen, weil die Triebkraft der Stoffübertragung gegen Null geht. Das Kapitel "Adsorptionskinetik" gibt Auskunft über den realen Adsorber.

8.4.2 Die Kreuzstromschaltung

In Abb. 8.4-3 ist eine dreistufige Kreuzstromschaltung von Adsorbern dargestellt. Das Fluid durchströmt nacheinander die hier nebeneinander angeordneten Adsorber. Jede Adsorberstufe enthält eine bestimmte Menge an Adsorbens, welches mit der Konzentration X_0 vorbeladen sein soll. Wenn es darauf ankommt, ein Fluid möglichst weitgehend zu reinigen, bietet sich diese Art der Kreuzstromschaltung an. (Soll dagegen das Adsorbens regeneriert werden, so würde man zweckmäßig die Feststoffmenge durch die einzelnen Stufen wandern lassen und jeder Stufe eine bestimmte Regenerierfluidmenge zuführen.)

Rechts im Bild ist der Vorgang in einem Arbeitsdiagramm zu sehen, in welchem die Beladung Y der fluiden Phase abhängig von derjenigen der festen Phase X gezeigt ist. In diesem Falle handelt es sich um eine günstige Gleichgewichtskurve

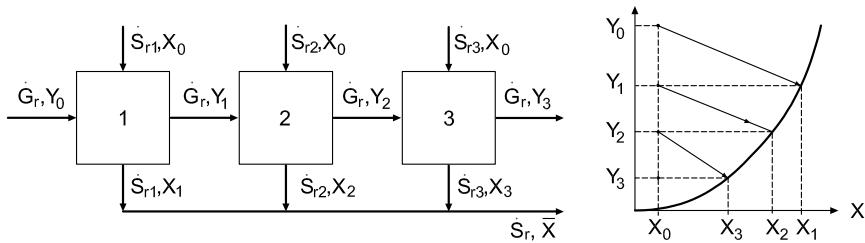


Abb. 8.4-3: Schema eines dreistufigen Kreuzstromadsorbers und zugehöriges Arbeitsdiagramm.

$Y^* = f(X)$. Die senkrechte Gerade gibt die Vorbeladung X_0 des Adsorptionsmittels an. Durch die Wahl eines bestimmten Verhältnisses von Adsorptionsmittel zu Fluid ergibt sich die Steigung \dot{S}_{r1}/\dot{G}_r der ersten Stufe. Verlässt das Fluid die erste Stufe mit der Gleichgewichtskonzentration, liegt der Punkt ($Y_1^* = Y_1, X_1$) auf der Gleichgewichtskurve. Auf diese Weise erhält man die Austrittsbeladung des Adsorbens X_1 und diejenige des Fluids Y_1 aus der ersten Stufe. In die zweite Stufe treten Adsorbens mit der Beladung X_0 und Fluid mit der Beladung Y_1 ein, womit der Ausgangspunkt für die zweite Stufe auch im Arbeitsdiagramm festliegt. Das Verhältnis \dot{S}_{r1}/\dot{G}_r bestimmt das Steigungsmaß der zweiten Stufe im Arbeitsdiagramm. Wenn auch in diesem Falle das Fluid mit der Gleichgewichtskonzentration austritt, so liegt der Punkt ($Y_2^* = Y_2, X_2$) fest. Die dritte Stufe lässt sich auf ähnliche Weise berechnen. Die gesamte Adsorptionsmittelmenge $\dot{S}_{r1} + \dot{S}_{r2} + \dot{S}_{r3} = \dot{S}_r$ hat die mittlere Beladung \bar{X} . Diese lässt sich ebenfalls aus dem Arbeitsdiagramm ermitteln, wenn man zunächst zwischen \dot{S}_{r1} und \dot{S}_{r2} und dann zwischen $(\dot{S}_{r1} + \dot{S}_{r2})$ und \dot{S}_{r3} die Mischungsregel anwendet. Es sollte keine Schwierigkeiten bereiten, ein derartiges Arbeitsdiagramm aufzustellen, wenn z. B. die Vorbeladung des Adsorbens Null ist oder ein Stufenwirkungsgrad kleiner als Eins vorliegt, so dass die Gleichgewichtskonzentration nicht erreicht wird, also $Y_n < Y_n^*$ ist.

Es soll noch ein spezielles Problem behandelt werden, nämlich die Berechnung der minimalen Adsorbensmenge einer zweistufigen Apparatur (Treybal 1968). Dabei wird unterstellt, dass sich das Gleichgewicht mit Hilfe einer Gleichung nach Freundlich berechnen lässt:

$$Y^* = A \cdot X^B. \quad (8.4-2)$$

Außerdem möge das Adsorbens keine Vorbeladung besitzen, also $X_0 = 0$ sein. Dann lassen sich für die erste bzw. die zweite Stufe folgende Gleichungen für die Adsorptivbilanz anschreiben:

$$1. \text{ Stufe} \quad \frac{\dot{S}_{r1}}{\dot{G}_r} = \frac{Y_0 - Y_1}{X_1} = \frac{Y_0 - Y_1^*}{(Y_1^*/A)^{1/B}}, \quad (8.4-3)$$

$$2. \text{ Stufe} \quad \frac{\dot{S}_{r2}}{\dot{G}_r} = \frac{Y_1^* - Y_2^*}{(Y_2^*/A)^{1/B}}. \quad (8.4-4)$$

Die auf den Fluidstrom bezogene gesamte Adsorbensmenge beträgt dann:

$$\frac{\dot{S}_{r1} + \dot{S}_{r2}}{\dot{G}_r} = (A)^{1/B} \cdot \left[\frac{Y_0 - Y_1^*}{(Y_1^*)^{1/B}} + \frac{Y_1^* - Y_2^*}{(Y_2^*)^{1/B}} \right]. \quad (8.4-5)$$

Das Minimum dieser Menge ergibt sich, wenn man die bezogene Menge nach der Beladung Y_1^* des Fluids hinter der ersten Stufe differenziert und den Differentialquotienten gleich Null setzt, also

$$\frac{d((\dot{S}_{r1} + \dot{S}_{r2})/\dot{G}_r)}{dY_1^*} = 0. \quad (8.4-6)$$

Das Ergebnis der Rechnung lautet für den Fall, dass sich Gleichgewicht einstellt:

$$\left(\frac{Y_1^*}{Y_2^*} \right)^{1/B} = 1 - \frac{1}{B} + \frac{1}{B} \cdot \frac{Y_0}{Y_1^*}. \quad (8.4-7)$$

In Abb. 8.4-4 ist diese Gleichung dargestellt, und zwar ist der nicht adsorbierte Anteil nach der ersten Stufe Y_1^*/Y_0 abhängig vom nicht adsorbierten Anteil nach der zweiten Stufe Y_2^*/Y_0 mit der Größe B als Parameter aufgetragen, welcher den Verlauf der Gleichgewichtskurve charakterisiert. Nach diesem Diagramm wird im Falle einer sehr starken Beladungsänderung Y_2^*/Y_0 eine wesentliche Abreicherung in der ersten Stufe durchgeführt, wenn die Größe B klein ist, also ein für die Adsorption günstiges Gleichgewicht vorliegt.

8.4.3 Die Gegenstromschaltung

Hierbei kann auf die Ausführung zur Gegenstromtrennung in Absorptionskolonnen zurückgegriffen werden, da analoge Verhältnisse vorliegen. Bei der Gegenstromadsorption begegnen sich eine feste und eine fluide Phase im Gegenstrom, wobei i. Allg. die feste Phase von oben nach unten wandert.

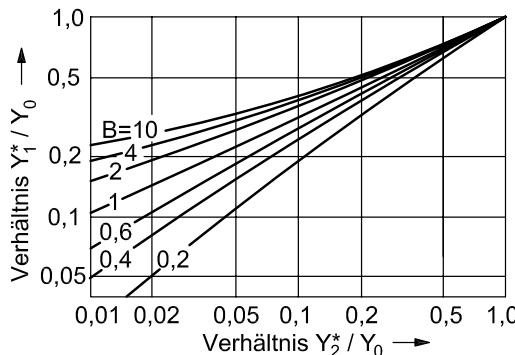


Abb. 8.4-4: Darstellung der Konzentrationsverhältnisse bei einer zweistufigen Kreuzstrom-adsorptionsanlage mit minimalem Phasenverhältnis \dot{S}/\dot{G} .

Die Abb. 8.4-5 zeigt eine vierstufige Gegenstromapparatur. Rechts im Bild ist wiederum ein Arbeitsdiagramm dargestellt, welches die Gleichgewichtskurve $Y^* = f(X)$ sowie die Bilanzlinie enthält. Da das Adsorbens vom Fluid nicht gelöst wird und wir annehmen wollen, dass das Trägerfluid nicht nennenswert adsorbiert wird, bieten sich wiederum Beladungen als Konzentrationsmaße an.

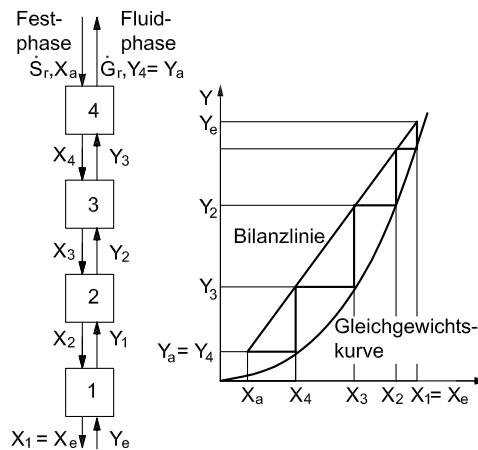


Abb. 8.4-5: Schema eines vierstufigen Gegenstromadsorbers und zugehöriges Arbeitsdiagramm.

Stoffbilanzen für das Adsorptiv um das obere bzw. untere Säulenende liefern folgende Gleichungen für die Bilanzgeraden:

$$Y = \frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} \cdot X - \frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} \cdot X_e + Y_e, \quad (8.4-8)$$

$$Y = \frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} \cdot X - \frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} \cdot X_a + Y_a. \quad (8.4-9)$$

Das Steigungsmaß dieser Geraden beträgt \dot{S}_r/\dot{G}_r . Die Stufenzahl lässt sich in analoger Weise wie bei der Absorption (Kap. 4) berechnen. Im Falle einer kleinen Beladung kann die Gleichgewichtskurve häufig als Gerade dargestellt werden.

Natürlich lässt sich auch die Regenerierung des Adsorptionsmittels in einer mehrstufigen Gegenstromschaltung durchführen. In diesem Falle wandert das Adsorptiv aus der festen S -Phase in die fluide G -Phase. Die Bilanzlinie liegt dann unterhalb der Gleichgewichtskurve ähnlich wie bei der Desorption als Umkehrung der Absorption. Denn in beiden Fällen wandert der übergehende Stoff aus der X -Phase in die Y -Phase. Die Bilanzgeraden lassen sich analog formulieren. Handelt es sich um eine zweistufige Gegenstromapparatur und ist das Adsorbens frei von Adsorptiv ($X_0 = 0$), dann lässt sich die zwischen den Stufen auftretende Fluidkonzentration Y_1 berechnen, wenn das Gleichgewicht z. B. nach Freundlich beschrieben werden kann. Für die zweistufige Anlage erhält man folgendes Ergebnis (mit $Y_1 = Y_1^*$):

$$\frac{\dot{S}_r}{\dot{G}_r} = \frac{Y_e - Y_a}{(Y_1^*/A)^{1/B}}. \quad (8.4-10)$$

Es zeigt sich, dass bei großen Abreicherungen Y_e/Y_a nur eine relativ kleine Konzentrationsabnahme in der ersten Stufe erzielt wird, wenn ein für die Adsorption günstiges Gleichgewicht vorliegt, also B klein ist.

8.5 Adsorptionskinetik

Wenn die Konzentration c_i der Komponente i oder deren Partialdruck p_i größer sind als die Gleichgewichtswerte bei einer Beladung X des Adsorbens, das System sich also nicht im stofflichen Gleichgewicht befindet, läuft die Beladung des Adsorbens oder die Adsorption solange ab, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Entsprechend findet eine Desorption statt, wenn die Größe c_i oder p_i kleiner sind als die entsprechenden Gleichgewichtswerte. Die Geschwindigkeit dieser Be- oder Entladungsvorgänge, also die Ad- bzw. Desorptionskinetik, lässt sich allgemein, also apparate- und stoffübergreifend formulieren und hängt neben dem treibenden Potentialgefälle von den einzelnen Stofftransportwiderständen ab, welche am oder im Adsorbenspellet (im Festbett oder in einer Pelletfluidsuspension) vorliegen (siehe Abb. 8.5-1):

- Transport in der fluiden Phase um ein Pellet zur Konzentrationsgrenzschicht, welche das Teilchen umhüllt.
- Transport durch die Konzentrationsgrenzschicht.
- Transport im Makro- und Mesoporesystem in der fluiden Phase und in der sorbierten Phase von Adsorbentien ohne zeolithische Käfige.
- Transport im Mikroporesystem oder in den Käfigen von zeolithischen Adsorbentien.
- Schritt der Anlagerung eines Moleküls an der Adsorbensoberfläche, also der Übergang vom fluiden zum adsorbierten Zustand, wobei die Adsorptionswärme freigesetzt wird.

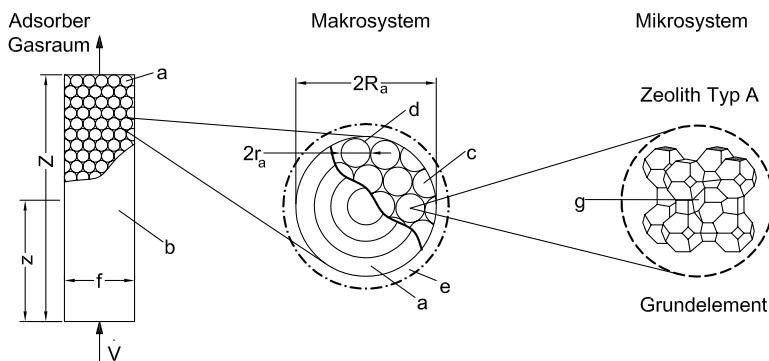


Abb. 8.5-1: Bilanzräume eines Molekularsieb-Festbettes (links: Festbett, mitte: Pellet, rechts: einige Zeolith-Käfige); a) Pellet; b) Adsorber; c) Zeolith Kristalle; d) Makropore; e) Äußere Grenzschicht; g) Mikropore.

Bei der Desorption treten die Widerstände in umgekehrter Reihenfolge auf. Die Desorptionswärme ist zunächst dem Molekül zuzuführen, welches in den fluiden Zustand gelangt und dann durch das Mikro- und Makroporesystem und die das Pellet umgebende Konzentrationsgrenzschicht in die fluide Phase des Makrosystems gelangt. Die in der Regel bei der Adsorption auftretende Wärmequelle und bei der Desorption vorkommende Wärmesenke bewirken, dass die Vorgänge nicht im isothermen Feld ablaufen. Die Erwärmung des Adsorbens bei der Adsorption und die Abkühlung bei der Desorption haben eine Verringerung des treibenden Potentials und damit eine Verlangsamung der Adsorptionskinetik zur Folge. Wenn die Stoffübergangsarten und die Phasenänderungswärmen groß sind, kann die Kinetik so langsam werden, dass nicht mehr die Stoffübergangskinetik, sondern die Intensität der Wärmeabfuhr bzw. Wärmezufuhr bei der Adsorption bzw. Desorption geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Kinetik im Apparat kann dann wärme-transportlimitiert sein.

Nun wird aber die Adsorption industriell häufig dann eingesetzt, wenn Verunreinigungen, also in kleinen Konzentrationen vorliegende Komponenten aus einem Fluid abgetrennt werden sollen. Dies führt in der Regel nur zu kleinen Wärmequellen und Wärmesenken und zu so geringen Temperaturänderungen vorzugsweise des Adsorbens, dass die isotherme Modellierung des Apparates die real ablaufenden Vorgänge gut beschreibt. Aus diesem Grunde soll die isotherme Modellierung von Adsorbern ohne Berücksichtigung von Wärmebilanzen und Wärmeübertragung hier ausführlich dargestellt werden. Da im Fall der Gasphasenadsorption Festbetten fast nur und bei Flüssigkeiten häufig eingesetzt werden, soll sich die Beschreibung auf diesen Apparatetyp konzentrieren. Es wird jedoch gezeigt, dass sich viele der vorzustellenden Gleichungen für die Kinetik am und im Adsorbenspartikel allgemein formulieren lassen, also unabhängig davon, ob ein Pellet sich in einem Festbett oder einer Suspension im Fließbett oder Rührwerk befindet und von einem Gas oder einer Flüssigkeit umspült wird.

Die Abb. 8.5-1 zeigt links ein Adsorberfestbett, in der Mitte ein (kugeliges) Pellet mit dem Radius R_a und rechts mehrere Käfige des Molekularsiebs 5A. Der Radius im Pellet wird mit R und im Mikrosystem eines Zeolithpartikels mit r bezeichnet. Bei typischen mikroporösen Adsorbentien liegt der Radius R im Millimeter- und der Radius r im Nanometerbereich ($r_a < \approx 1\mu\text{m}$). Entsprechend wird der Diffusionskoeffizient des Adsorptivs i in den Makroporen des Pellets mit $D_{M,i}$ und der Mikroporenkoeffizient der Komponente i mit $D_{m,i}$ bezeichnet. Die Modellierung des Festbetts basiert auf der Stoffbilanz des Adsorptivs und kinetischen Ansätzen der Diffusion und Stoffübertragung. Dabei wollen wir drei Bilanzräume unterscheiden (Polte 1987, Mersmann 1988):

- eine dünne Schicht des Bettes mit der Höhe dz , dem Volumen $f \cdot dz$ und der volumenbezogenen äußeren Pelletoberfläche $dA = a \cdot f \cdot dz$,
- ein Adsorbenspellet mit dem äußeren Radius R_a ;
- ein mikroporöser Kristall mit dem Radius r_a .

Die Stoffbilanzen unter Berücksichtigung der kinetischen Ansätze sind in Tabelle 8.5-1 für diese Bilanzräume dargestellt. Die Herleitung der Gleichungen für die instationäre Diffusion in kugeligen Bereichen ist in Kapitel 3 erläutert und soll hier nicht wiederholt werden. Bei der Makroporenbilanz ist zu beachten, dass sich die übergehende Komponente sowohl als Adsorptiv in der fluiden Phase als auch als Sorbat in der adsorbierten Phase befindet. Deshalb kann grundsätzlich eine Diffusion in der fluiden Phase wie auch in der Sorbatphase (vor allem bei stark beladenen kohlenstoffhaltigen Adsorbentien) auftreten. Die Tabelle 8.5-1 enthält spezielle Anfangs- und Randbedingungen.

Tabelle 8.5-1: Stoffbilanzen (Festbett, Pellet, Kristall).

1) Stoffbilanz im Festbettadsorber mit einer differentiellen Betthöhe dz :

2) Stoffbilanz an einem Adsorbenspellet mit dem äußeren Radius R_a :

$$\frac{\partial c_{M,i}}{\partial t} + \rho_p \cdot \underbrace{\frac{\partial \bar{X}_{m,i}}{\partial t}}_{\text{Fluidphase}} = \underbrace{\frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{D_{M,i}}{\mu_p} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial R} \right)}_{\text{Sorbatphase}} + \underbrace{\frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot D_{s,i} \cdot \frac{\partial \bar{X}_{m,i}}{\partial R} \right)}_{\text{Sorbatphase}}$$

Transport nur in der Fluidphase:

$$\beta_i \cdot (c_i - c_{M,i}) \Big|_{R=R_a} = \frac{\varepsilon_p}{\mu_p} \cdot D_{M,i} \cdot \frac{\partial c_{M,i}}{\partial R} \Big|_{R=R_a}$$

3) Stoffbilanz an einem mikroporösen Kristall mit dem Radius r_a :

Die oben in der Tabelle 8.5-1 angegebene Stoffbilanz in der Bettsschicht mit der differentiellen Höhe dz soll kurz hergeleitet werden, siehe Abb. 8.5-2. Bewegt sich ein Adsorptivstoffstrom \dot{M}_i durch das Festbett mit dem Querschnitt f und dem Lückenvolumen ψ , der differentiellen Höhe dz und dem differentiellen Bettvolumen $f \cdot dz$, so ergibt eine Stoffbilanz:

$$\dot{M}_{con,i} + \dot{M}_{dis,i} = \quad \quad \quad (8.5-1)$$

$$= \dot{M}_{con,i} + \dot{M}_{dis,i} + \frac{\partial \dot{M}_{con,i}}{\partial z} \cdot dz + \frac{\partial \dot{M}_{dis,i}}{\partial z} \cdot dz + d\dot{M}_{ads,i} + \frac{\partial}{\partial t}(c_i \cdot \psi \cdot f \cdot dz).$$

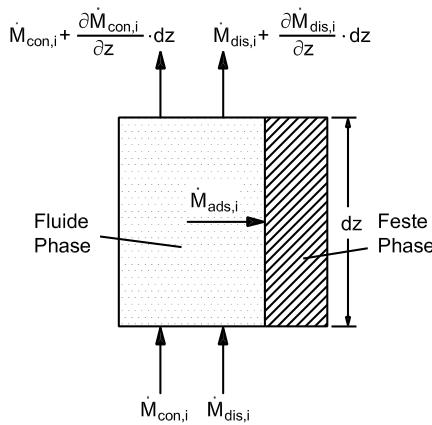


Abb. 8.5-2: Stoffbilanz eines Adsorberelementes.

Die eintretenden Stoffströme durch Konvektion, nämlich $\dot{M}_{con,i}$ und durch Dispersion, nämlich $\dot{M}_{dis,i}$ müssen gleich der Summe der entsprechenden austretenden Stoffströme plus dem vom Adsorbens aufgenommenen Stoffstrom $\dot{M}_{ads,i}$ plus der zeitlichen Änderung der Fluidkonzentration c_i sein, multipliziert mit dem differentiellen Lückenvolumen $\psi \cdot f \cdot dz$ der dünnen Schüttsschicht. Der Stoffstrom $\dot{M}_{con,i}$ lässt sich mit der Volumenstromdichte \dot{v} des Fluids (der sogenannten Leerrohrgeschwindigkeit $\dot{v} = \dot{V}/f$) wie folgt beschreiben:

$$\dot{M}_{con,i} = f \cdot \dot{v} \cdot c_i. \quad (8.5-2)$$

Der Stoffstrom durch axiale Dispersion (manchmal auch als axiale Diffusion bezeichnet) in der fluiden Phase beträgt

$$\dot{M}_{dis,i} = -f \cdot \psi \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}. \quad (8.5-3)$$

Durch Differenzierung nach der Festbetthöhe erhält man

$$\frac{\partial \dot{M}_{con,i}}{\partial z} \cdot dz = f \cdot \dot{v} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot dz \quad (8.5-4)$$

und

$$\frac{\partial \dot{M}_{dis,i}}{\partial z} \cdot dz = -f \cdot \psi \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \cdot dz. \quad (8.5-5)$$

Schließlich führt der vom festen Adsorbens aufgenommene Stoffstrom $d\dot{M}_{ads,i}$ zur differentiellen Vergrößerung der Beladung, also um ∂X in der differentiellen Zeit ∂t .

$$d\dot{M}_{ads,i} = f \cdot (1 - \psi) \cdot \rho_p \cdot dz \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t}. \quad (8.5-6)$$

Wenn die Volumenstromdichte \dot{v} zeitlich konstant bleibt, liefert eine Kombination der Gleichungen

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\psi}{\psi} \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} = -\frac{\dot{v}}{\psi} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}. \quad (8.5-7)$$

Die Konzentration c_i in dieser Gleichung herrscht in der fluiden Phase und kann größer sein als die Konzentration $c_{M,i}$, welche in der fluiden Phase unmittelbar am Pelletrand vorliegt. Dies trifft vor allem dann zu, wenn der Stoffübergangskoeffizient β zwischen dem Korn und der fluiden Phase klein ist, z. B. bei einer kleinen Volumenstromdichte \dot{v} und/oder einer großen Fluidviskosität.

Das in der Tabelle 8.5-1 vorgestellte Modell wurde häufig experimentell verifiziert, wobei der eigentliche Adsorptionsschritt als nicht geschwindigkeitsbestimmend vernachlässigt wurde. Dies gilt auch fast immer für den Desorptionsschritt, solange die Phasenänderungswärme nicht sehr groß ist (Scholl 1991).

Die Anfangs- und Randbedingungen des Modells beziehen sich auf den Fall, dass das Bett bei Beginn der Adsorption vollkommen entladen und am Anfang der Desorption gleichmäßig beladen ist, wobei die Desorption mit Hilfe eines Purge-Gases durchgeführt wird. Handelt es sich um ein Mehrkomponentenadsorptiv, sind die Gleichungen in Tabelle 8.5-1 für jede Komponente zu formulieren. Bevor später die im Modell auftretenden Koeffizienten erörtert werden, bietet sich zunächst an, vereinfachte Lösungen für die technisch wichtigsten Fälle des Festbettes und eines einzelnen kugeligen Adsorptionspellets anzugeben.

8.5.1 Vereinfachte Lösungen für das Festbett

Die in Tabelle 8.5-1 vorgestellten Differentialgleichungen geben nach ihrer Integration Auskunft über die Konzentrationsfelder im Festbett und im Einzelpartikel. Zunächst soll auf die sogenannte Durchbruchskurve in Festbettadsorbern eingegangen werden.

Ein unbeladenes Bett möge von einem Fluid von oben nach unten durchströmt werden. Das mitgeführte Adsorptiv diffundiert in die Poren der Adsorbenskörner

und wird in einer relativ dünnen Schicht des Fettbettes adsorbiert. Das Trägerfluid, welches oben in das Bett eintritt, strömt an dieser Schicht nach deren Sättigung vorbei zu einer etwas tiefer gelegenen, in welcher dann Adsorption stattfindet. Unterhalb dieser Zone ist das Bett unbeladen und wird vom abgereicherten Trägerfluid durchströmt.

Die Stoffübertragung des Adsorptivs aus dem Trägerfluid in das Adsorbens findet in einer Schicht oder Zone statt, in welcher die Adsorptivkonzentration des Fluids von der Eintrittskonzentration auf die (kleinere) Austrittskonzentration verringert wird und die Beladung des Adsorbens von Null auf den Gleichgewichtswert ansteigt, der sich aus der Adsorptionsisotherme bei der Fluidkonzentration ergibt. Das Bett besteht also aus drei Zonen

- oben eine gesättigte Gleichgewichtszone ohne Stoffübergang
- in der Mitte die Massenübergangszone (mtz = mass-transfer-zone), in welcher nur Stoffübertragung stattfindet und
- unten eine (nahezu) unbeladene Gleichgewichtszone ohne Stoffübergang.

Mit zunehmender Betriebszeit des Adsorbers entfernt sich die Massenübergangszone stetig vom Eintritt oben und gelangt schließlich zum unteren Ende des Bettes. Sobald eine zulässige Austrittskonzentration im Fluid am unteren Ende überschritten wird, muss auf den zweiten Adsorber einer Zweibettanlage umgeschaltet werden. Es ist verständlich, dass die Massenübergangszone möglichst kurz sein soll, um vorteilhaft die ganze Adsorptionskapazität des Bettes auszunutzen. Die Gestalt der Durchbruchskurve und ihre Vorausberechnung haben deshalb auch eine große wirtschaftliche Bedeutung. Eine relativ einfache Gleichung für diese Kurve wurde von (Rosen 1954) hergeleitet. Mit den variablen Transformationen

$$z' = \frac{z}{\dot{v} \cdot (1 - \psi)} \quad \text{und} \quad (8.5-8)$$

$$t' = t - \frac{z \cdot \psi}{\dot{v}} \quad (8.5-9)$$

enthält er bei Vernachlässigung der axialen Dispersion ($D_{ax} = 0$) und mit der Feststoffdichte ρ_s

$$\frac{(1 - \psi)}{\psi} \cdot \frac{\partial c}{\partial z'} + \frac{\partial c}{\partial t'} = \left(-\frac{(1 - \psi)}{\psi} \right) \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial X}{\partial t'}. \quad (8.5-10)$$

Bei Vernachlässigung der Mikroporendiffusion werden nur die Makro- und Mesoporendiffusion und ein Transport durch die äußere Konzentrationsgrenzschicht des Korns berücksichtigt.

Die Größe

$$\beta \cdot \left(c_M - \left(\frac{\rho_s \cdot X^*}{K} \right)_{R_a} \right) \quad (8.5-11)$$

mit dem Stoffübergangskoeffizienten β stellt die mittlere Geschwindigkeit des Stofftransports durch die Grenzschicht, bezogen auf die Oberfläche des Teilchens mit dem Radius R_a , dar. In dieser Schicht liegt dann ein Konzentrationsgefälle $c_M - ((\rho_s \cdot X^*)/K)_{R_a}$ vor, worin X^* die Gleichgewichtsbeladung entsprechend dem Gleichgewicht $(X^* \cdot \rho_s) = K \cdot c$ ist. Hier sei angemerkt, dass eine lineare Adsorptionsisotherme in der Regel nur bei kleinen Fluidkonzentrationen und Adsorbensbeladungen vorliegt. Mit der volumenbezogenen Oberfläche a_p eines Partikels

$$a_p = \frac{3}{R_a} \quad (8.5-12)$$

erhält man mit der mittleren Kornbeladung \bar{X}_M

$$\frac{\rho_s}{a_p} \cdot \frac{\partial \bar{X}_M}{\partial t'} = \beta \cdot \left(c_M - \left(\frac{\rho_s \cdot X^*}{K} \right)_{R_a} \right) \quad (8.5-13)$$

und nach einer Umformung

$$\frac{\partial \bar{X}_M}{\partial t'} = \frac{3 \cdot \beta}{\rho_s \cdot R_a} \cdot \left(c_M - \left(\frac{\rho_s \cdot X^*}{K} \right)_{R_a} \right). \quad (8.5-14)$$

Weitere Umrechnungen liefern folgende Gleichungen, welche die Vorgänge in einem Adsorberfestbett und vor allem das Konzentrationsgefälle sowie die Durchbruchskurven beschreiben:

$$\frac{\partial c_M}{\partial z'} = -\rho_s \cdot \frac{\partial \bar{X}_M}{\partial t'} \quad (8.5-15)$$

$$\frac{\partial \bar{X}_M}{\partial t'} = \frac{3 \cdot \beta}{\rho_s \cdot R_a} \cdot \left(c_M - \left(\frac{\rho_s \cdot X^*}{K} \right)_{R_a} \right) \quad (8.5-16)$$

und unter Berücksichtigung der Umformung $\partial \bar{X}_M / \partial t' = (\partial \bar{X}_M / \partial c_M) \cdot (\partial c_M / \partial t')$ und mit $t' = t + z \cdot \psi / \dot{v}$ erhält man schließlich

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = \frac{\frac{D_M}{\mu_p}}{1 + \underbrace{\frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial \bar{X}_M}{\partial c_M}}_{D_{eff}}} \cdot \left(\frac{2}{R} \cdot \frac{\partial c_M}{\partial R} + \frac{\partial^2 c_M}{\partial R^2} \right). \quad (8.5-17)$$

Durch diese Gleichung wird ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} definiert, der neben dem Makroporendiffusionskoeffizienten D_M und dem Umwegfaktor μ_p auch noch die Steigung $\partial \bar{X}_M / \partial c_M$ der Adsorptionsisothermen enthält. Nur wenn $(\rho_s / \varepsilon_p) \cdot (\partial \bar{X}_M / \partial c_M) \ll 1$ ist, hat D_{eff} eine physikalische Bedeutung im Sinne der Diffusion. Dennoch wird der effektive Diffusionskoeffizient in der Literatur häufig benutzt, weil es für die letzte Gleichung einfache Lösungen gibt. So folgt nach Rosen die Durchbruchskurve in Festbettadsorbern aus folgender Beziehung

$$\frac{c(t, z)}{c_\alpha} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{\dot{v} \cdot (t - z \cdot \psi / \dot{v}) - 1}{K \cdot z}}{2 \sqrt{\frac{1 + 5 \cdot D_{eff} \cdot K / (R_a \cdot \beta)}{15 \cdot D_{eff} \cdot K \cdot z / (R_a^2 \cdot \dot{v})}}} \right] \right\}, \quad (8.5-18)$$

wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Isothermes Adsorberfestbett
- Lineare Adsorptionsisotherme
- Gültigkeit der Näherungslösung nach (Glueckauf 1955) für die instationäre Porendiffusion

$$\frac{\partial \bar{X}_M}{\partial t} = 15 \cdot \frac{D_{eff}}{R_a^2} \cdot (X_{R_a}^* - \bar{X}_M), \quad (8.5-19)$$

worin $X_{R_a}^*$ die Gleichgewichtsbeladung an der Oberfläche des Pellets und \bar{X}_M die mittlere Partikelbeladung ist.

- Vernachlässigbare Mikroporendiffusion; dies trifft zu, wenn

$$\frac{r_a^2 \cdot D_M}{R_a^2 \cdot \mu_p \cdot D_m} \cdot \frac{\rho_s \cdot X}{\varepsilon_p \cdot c_M} < 0,1 \quad (8.5-20)$$

ist (Polte 1987), z. B. dann, wenn der Radius der Zeolithkristalle sehr klein im Vergleich zum Radius der Zeolithkörner ist.

Mit Hilfe der Rosen-Gleichung lassen sich nun Durchbruchskurven abhängig von den einzelnen Parametern berechnen, siehe Abb. 8.5-3.

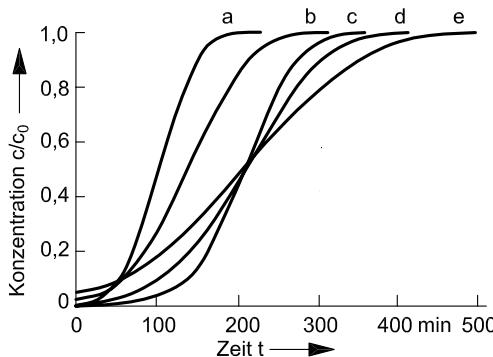


Abb. 8.5-3: Nach der Rosen-Gleichung berechnete Durchbruchskurven ($K = 2540$; $\dot{v} = 0,12 \text{ m/s}$; $D_{eff} = 1,9 \cdot 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s})$; $R_a = 4 \text{ mm}$; $Z = 1,5 \text{ m}$; $\psi = 0,4$;
a) $K' = K/2$; b) $\dot{v}' = 1,5 \cdot \dot{v}$; c) $D_{eff}' = 2 \cdot D_{eff}$; d) Standardfall; e) $R'_a = 1,5 \cdot R_a$.

In der Adsorptionstechnik erwünschte steile Durchbruchskurven ergeben sich dann, wenn

- der Stoffübergangskoeffizient β groß ist, also der Stoffübergangswiderstand in der Konzentrationsgrenzschicht um ein Partikel klein ist, wenn also
$$\frac{R_a \cdot \beta}{3 \cdot \varepsilon_p \cdot D_M / \mu_p} \gg 1$$
 ist,
- der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} groß ist, also die Diffusionskoeffizienten der freien und Knudsendiffusion groß und die Umwegfaktoren μ_p klein sind (Kurve c),
- der Radius R_a der Adsorbenspartikel klein ist (Kurve e),
- die Volumenstromdichte \dot{v} des Trägerfluids klein und die Adsorptivkonzentration c darin groß ist und
- die Steigung $\partial X / \partial c$ oder die Gleichgewichtskonstante K groß ist, also eine für die Adsorption günstige Isotherme vorliegt.

Ist im Sonderfall der Stoffübergangskoeffizient β sehr groß oder $5 \cdot D_{eff} \cdot K / (R_a \cdot \beta) \ll 1$, ergibt sich für die Durchbruchskurve die vereinfachte Beziehung

$$\frac{c(t, z)}{c_\alpha} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{\dot{v} \cdot (t - z \cdot \psi / \dot{v}) - 1}{K \cdot z}}{2 \sqrt{\frac{1}{15 \cdot D_{eff} \cdot K \cdot z / (R_a^2 \cdot \dot{v})}}} \right] \right\}. \quad (8.5-21)$$

Wenn in besonders günstigen Fällen (sehr langsame Durchströmung eines Festbettes, mit sehr kleinen Adsorbenspartikeln und Vorliegen einer für die Adsorption besonders günstigen Adsorptionsisotherme) die Massenübergangszone sehr kurz im Vergleich zur Betthöhe Z ist, lässt sich die Durchbruchszeit τ eines Bettes mit der Adsorbermasse $S = f \cdot Z \cdot \rho_{sch}$ angenähert aus folgender Stoffbilanz berechnen:

$$f \cdot \dot{v} \cdot \tau \cdot c_\alpha \approx S \cdot X^* \quad \text{oder} \quad \approx np \frac{Z \cdot \rho_{sch} \cdot X}{\dot{v} \cdot c_\alpha}. \quad (8.5-22)$$

Die Durchbruchszeit ist also lang, wenn ein Trägerfluid mit kleiner Konzentration c_α langsam und kolbenartig durch ein hohes Bett strömt und die vorher definierte Gleichgewichtskonstante K des Stoffsystems groß ist.

8.5.2 Vereinfachte Lösung für das Einzelpartikel

Ein einzelnes Adsorbenspartikel kann sich in einem Fest- oder Fließbett, im Gutstrom bei der pneumatischen oder hydraulischen Förderung oder in einem Suspensionswerk befinden und von einer Gas- oder Flüssigphase umgeben sein. Wenn die Mikroporendiffusion (z. B. in den Käfigen von Zeolithen) entweder nicht existiert oder nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich die Konzentration c_M im Makroporensystem des Partikels aus der Beziehung

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_{eff} \cdot \left(\frac{2}{R} \cdot \frac{\partial c_M}{\partial R} + \frac{\partial^2 c_M}{\partial R^2} \right). \quad (8.5-23)$$

Auf die Problematik des durch diese Gleichung definierten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} wurde bereits hingewiesen. Die letzte Gleichung mit der kinetischen Größe D_{eff} wird deshalb gerne angewendet, weil es dafür einfache Lösungen gibt. Liegen eine konstante Anfangs- und eine konstante Oberflächenkonzentration vor und definiert man eine von der Zeit t abhängige und über das Korn gemittelte Konzentration \bar{c}_M (vergleiche Kap. 3) entsprechend

$$\overline{c_M} = \frac{3}{R_a^3} \cdot \int_0^{R_a} R^2 \cdot c_M(R) \cdot dR, \quad (8.5-24)$$

so ergibt sich

$$\frac{\overline{c_M}}{c_{M\omega}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{R_a^2}\right). \quad (8.5-25)$$

Hier taucht eine modifizierte Fourierzahl $D_{eff} \cdot t / R_a^2$ der Stoffübertragung auf. Wenn die Größe $\overline{c_M}/c_{M\omega}$ kleiner als 0,95 ist, was für nicht allzu lange Adsorptionszeiten angenähert zutrifft, folgt die einfachere Gleichung:

$$\frac{\overline{c_M}}{c_{M\omega}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D_{eff} \cdot t}{R_a^2}} - \frac{3 \cdot D_{eff} \cdot t}{R_a^2}. \quad (8.5-26)$$

Das Adsorptiv dringt demnach schnell in die Makroporen ein, wenn die Adsorbenspartikel klein sind und der Diffusionskoeffizient groß (z. B. in Gasen bei kleinem Druck und hoher Temperatur) ist.

Wenn nach einer nicht vollständigen Regenerierung des Adsorbens überall im Partikel noch die Konzentration $c_{M\alpha}$ vorliegt, lautet die letzte Gleichung

$$\frac{\overline{c_M} - c_{M\alpha}}{c_{M\omega} - c_{M\alpha}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D_{eff} \cdot t}{R_a^2}} - \frac{3 \cdot D_{eff} \cdot t}{R_a^2}. \quad (8.5-27)$$

Da die Größe D_{eff}/R_a^2 im Allgemeinen viel kleiner ist als $1 s^{-1}$, überwiegt auf der rechten Seite der letzten Gleichung der erste Term. Im Falle von $c_{M\alpha} = 0$ ist dies der Grund dafür, dass das Konzentrationsverhältnis $\overline{c_M}/c_{M\omega}$ über der Wurzel aus der Zeit t aufgetragen wird, weil sich dann zu Beginn ein linearer Zusammenhang zwischen $\overline{c_M}/c_{M\omega}$ und \sqrt{t} ergibt. Aus der Steigung lässt sich dann bei bekanntem Radius R_a der effektive Diffusionskoeffizient berechnen.

Hier sei noch einmal daran erinnert, dass es sich bei der letzten Gleichung um eine vereinfachte Beschreibung der Diffusionsvorgänge mit einem problematischen effektiven Diffusionskoeffizienten handelt. Streng genommen muss das Gleichungssystem mit dem Stofferhaltungssatz und der Porendiffusion numerisch gelöst werden, was auch viele Autoren getan haben. Dabei zeigte sich immer wieder, dass im Falle einer nichtlinearen Adsorptionsisotherme die Vorgänge Adsorption und Desorption unterschiedlich schnell ablaufen. Falls die Isothermen nach oben gekrümmmt sind, also für die Adsorption günstig sind, aber ungünstig für die

Desorption, stellen sich in Adsorbenspartikeln steile Beladungsfronten ein, wie es in Abb. 8.5-4 dargestellt ist, wenn es sich um den Adsorptions- oder Beladevorgang handelt.

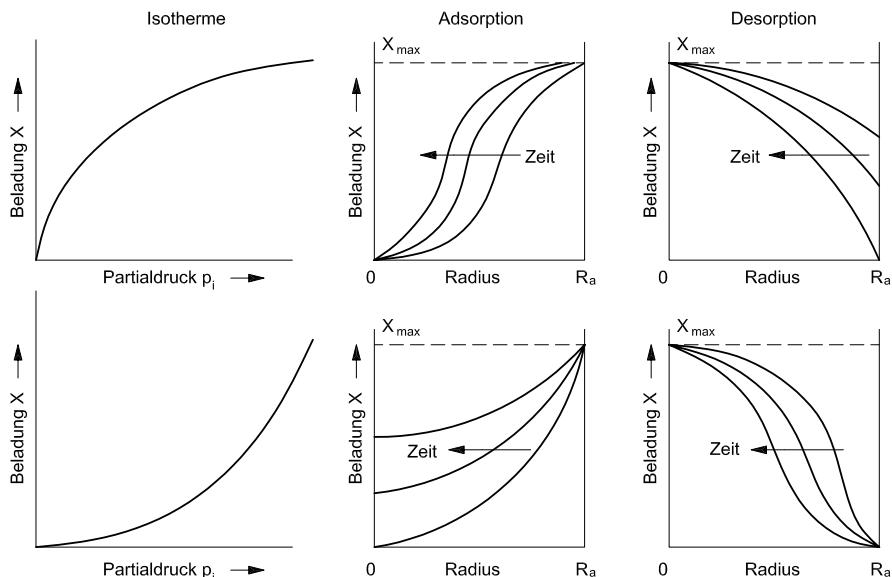


Abb. 8.5-4: Änderung der Beladung eines Einzelpartikels für eine konkave Isotherme (günstig für eine Adsorption aber ungünstig für eine Desorption) oben und für eine konvexe Isotherme unten.

Beim Desorptions- oder Entladevorgang ist es dagegen gerade umgekehrt. Die Beladung ändert sich über den Pelletradius nicht dramatisch. Gerade das Gegenteil stellt sich hinsichtlich der Beladung im Korn ein, wenn es sich um ein für die Adsorption ungünstiges und für die Desorption günstiges Adsorptionsgleichgewicht handelt, wenn also die Adsorptionsisotherme wie in Abb. 8.5-4 dargestellt nach unten gekrümmmt ist. In diesem Fall ergeben sich bei der Desorption relativ steile Konzentrationsverläufe im Pellet. Dagegen sind die lokalen Beladungsunterschiede im Korn weniger dramatisch, wenn es sich um einen Adsorptions- oder Beladevorgang handelt. Diese unterschiedlichen Beladeprofile im Pellet führen dazu, dass sich die Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit dX/dt wesentlich unterscheiden, wenn die Adsorptionsisothermen gekrümmmt sind. Es lassen sich zwei Fälle unterscheiden (Kast 1988, Mersmann 1988):

- Die Adsorptionsisotherme ist nach oben gekrümmmt, also günstig für die Adsorption und ungünstig für die Desorption. In diesem Fall ist die Adsorptionsgeschwindigkeit größer als die Desorptionsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{ads} > \left(\frac{dX}{dt}\right)_{des} \quad (8.5-28)$$

- Die Adsorptionsisotherme ist nach unten gekrümmmt, also günstig für die Desorption und ungünstig für die Adsorption. Dann ist die Desorptionsgeschwindigkeit größer als die Adsorptionsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{des} > \left(\frac{dX}{dt}\right)_{ads} \quad (8.5-29)$$

Diese Unterschiede in der Sorptionskinetik sind um so ausgeprägter, je stärker die Adsorptionsisotherme vom linearen Verlauf abweicht. Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Wahl des Adsorptionsprozesses (TSA = Temperature Swing Adsorption, PSA = Pressure Swing Adsorption) und die Auswahl des Adsorbens hinsichtlich des Adsorptivs häufig einen Kompromiss bezüglich der nacheinander durchzuführenden Vorgänge der Adsorption und der Desorption darstellen. Insbesondere bei der Druckwechseltechnik werden angenehert lineare Isothermen bevorzugt.

8.5.3 Kinetische Transportkoeffizienten

In den vorstehend aufgeführten Gleichungen sind zahlreiche Koeffizienten der Stoffübergangskinetik und der Vermischung im Festbett enthalten. Im Folgenden wird kurz erläutert, wie sich diese Koeffizienten vorausberechnen bzw. zumindest abschätzen lassen.

Axialer Dispersionskoeffizient D_{ax}

In einem Festbettadsorber ist eine Kolbenströmung der fluiden Phase zwar erwünscht, aber angenehert nur bei sehr großen Volumenstromdichten \dot{v} des Fluids zu erzielen. Abweichungen von der Kolbenströmung durch die axiale Dispersion werden zweckmäßigerweise durch die dimensionslose Zahl D^* entsprechend

$$D^* = \frac{\dot{v} \cdot Z}{\psi \cdot D_{ax}} \quad (8.5-30)$$

beschrieben, welche die Betthöhe Z , die Bettporosität ψ und den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} enthält. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- Bei Kolbenströmung geht $\frac{\dot{v} \cdot Z}{\psi \cdot D_{ax}} \rightarrow \infty$, also $D_{ax} \rightarrow 0$.
- Bei vollständiger Vermischung strebt $\frac{\dot{v} \cdot Z}{\psi \cdot D_{ax}} \rightarrow 0$, also $D_{ax} \rightarrow \infty$.

Der axiale Dispersionskoeffizient hängt von der Peclet-Zahl Pe und dem Partikel-durchmesser d ab:

$$D_{ax} = \frac{\dot{v} \cdot d}{\psi \cdot Pe} = \frac{2 \cdot \dot{v} \cdot R_a}{\psi \cdot Pe}. \quad (8.5-31)$$

Die Peclet-Zahl $Pe = \dot{v} \cdot d / (\psi \cdot D_{ax})$ wird also nicht wie die Größe D^* mit der Schüttthöhe, also einer Länge in Strömungsrichtung gebildet, sondern mit dem Partikeldurchmesser, also einer Länge quer zur Strömungsrichtung des Fluids. Sie hängt vom Produkt aus Reynoldszahl und Schmidtzahl ab, wie die Abb. 8.5-5 zeigt. Wenn $Re \cdot Sc = \dot{v} \cdot d / D_{AB} < 1$ ist, nimmt die Peclet-Zahl kleine Werte an, d. h. dass der axiale Dispersionskoeffizient groß ist und im Bett starke Dispersions-effekte auftreten. Dies hat zur Folge, dass der sogenannte Durchbruch des Adsorp-tivs früher stattfindet als im Falle einer Kolbenströmung.

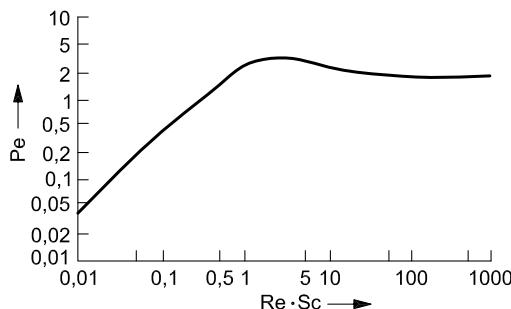


Abb. 8.5-5: Peclet-Zahl Pe in Abhängigkeit vom Produkt $Re \cdot Sc$. Gültig im Bereich $0,008 < Re < 400$ und $0,28 < Sc < 2,2$.

Hierdurch verringert sich auch die nutzbare Kapazität des Bettes. Dies trifft häufig zu, wenn Festbettadsorber mit Flüssigkeiten oder auch mit Gasen unter niedrigem Druck (bzw. Vakuum) betrieben werden.

Dagegen kann die Dispersion vernachlässigt und der entsprechende Term in der Bilanzgleichung weggelassen werden, wenn bei großen Volumenstromdichten \dot{v} der axiale Dispersionskoeffizient sehr klein wird.

Stoffübergangskoeffizient zwischen Partikel-Fluid

Der Stoffübergangskoeffizient zwischen der fluiden Phase und einem Partikel im Festbett hängt von der Reynoldszahl im Haufwerk $Re_\psi = \dot{v} \cdot \rho \cdot d / (\eta \cdot \psi)$ und der Schmidtzahl $Sc = \eta / (\rho \cdot D_{AB})$ ab. Die Größe ψ kennzeichnet die Porosität des Bettes. Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich aus folgenden Gleichungen berechnen:

$$Sh_{fb} \equiv \frac{\beta \cdot d_p}{D_{AB}} = (1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)) \cdot Sh_b \quad (8.5-32)$$

$$Sh_b = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (8.5-33)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re_\psi} \cdot Sc^{1/3} \quad (8.5-34)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_\psi^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,44 \cdot Re_\psi^{-0,1} \cdot (Sc^{2/3} - 1)}. \quad (8.5-35)$$

Die Sherwoodzahl Sh_{fb} des Festbettes hängt von der Porosität ψ und von der Sherwoodzahl Sh_b des umströmten Einzelpartikels ab, deren Größe ihrerseits durch reine Diffusion ($Sh_b = 2$), durch eine laminare Strömung ($Sh_b = Sh_{lam}$), oder durch eine turbulente Strömung ($Sh_b = Sh_{turb}$) geprägt sein kann. Grob vereinfacht ist der Stoffübergangskoeffizient im Festbett ungefähr doppelt so groß wie der Koeffizient des frei überströmten Einzelpartikels. Im Fließbett liegt dieser Faktor zwischen eins und zwei, und zwar eins für $\psi \rightarrow 1$.

Diffusion in den Makroporen und Umwegfaktor

In den im Vergleich zum Moleküldurchmesser weiten Makroporen kann das Adsorptiv durch Konvektion und molekulare Diffusion in der fluiden Phase sowie durch Oberflächendiffusion in der sorbierten Phase transportiert werden. Wenn im Adsorbens lokale Unterschiede des Gesamtdruckes existieren, stellt sich eine Strömung ein. Wegen der kleinen Poredurchmesser und der kleinen Poren-Reynoldszahl handelt es sich dabei in der Regel um eine zähe Poiseulleströmung ($Kn < 0,01$), eine Gleitströmung ($0,01 < Kn < 1$) oder um eine Molekular- oder Knudsenströmung ($Kn > 1$). Die Knudsenzahl Kn ist gleich dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge Λ der Moleküle zum Poredurchmesser. Hier ist zu beachten, dass es je nach dem Druckniveau und dem lokalen Druck p ($\Lambda \sim 1/p$) und je nach lokaler Porenweite auch lokale Unterschiede der Knudsenzahl auftreten.

Wenn man von Vorgängen einer schnellen Be- oder Entspannung eines Festbettes (häufig üblich bei Druckwechselprozessen) absieht, kann der Stofftransport durch Druckunterschiede oder durch die dadurch ausgelösten Konvektionen häufig ver nachlässigt werden. Trifft dies zu, kann das Adsorptiv durch die drei folgenden Mechanismen transportiert werden:

- Freie Diffusion in den Makro- oder Mesoporen, welche vom molekularen Diffusionskoeffizienten D_{AB} und vom sogenannten Tortuositäts- oder Umwegfaktor μ_p abhängt,
- Knudsendiffusion mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizient D_{Kn} , wenn die Moleküle vorwiegend mit den Porenwänden und kaum mit anderen Molekülen zusammenstoßen, weil ihre mittlere freie Weglänge Λ größer als der Porendurchmesser d_M ist und
- Oberflächendiffusion in der sorbierten oder Adsorbatphase, welche von Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s abhängt und wesentlich zum Gesamttransport beitragen kann, wenn der Bedeckungsgrad $\theta > 0,5$ ist.

Zunächst werden Angaben zu den kinetischen Koeffizienten D_{AB} und D_{Kn} gemacht. Der molekulare Diffusionskoeffizient D_{AB} lässt sich aus folgenden Gleichungen berechnen:

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{k \cdot T}{\pi}\right)^3 \cdot \left[\frac{1}{2 \cdot M_A} + \frac{1}{2 \cdot M_B}\right]} \cdot \frac{1}{p \cdot ((d_A + d_B)/2)^2} \quad \text{für Gase} \quad (8.5-36)$$

und

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\sqrt{\psi_B \cdot \tilde{M}_B}}{\eta \cdot \tilde{v}_A^{0,6}} \cdot T \quad \text{in } \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad \text{für Flüssigkeiten,} \quad (8.5-37)$$

worin M_A , M_B die Molekülmassen der Komponenten A bzw. B sind, d_A , d_B die entsprechenden Moleküldurchmesser kennzeichnen, p , T bzw. η den Gesamtdruck, die Temperatur in K und die Viskosität in mPas darstellen, \tilde{M}_B in kg/kmol die molare Masse der Komponente B ist, \tilde{v}_A in cm^3/mol das molare Volumen von A bedeutet und ψ_B ein Assoziationsfaktor ($1 > \psi_B < 2$) ist.

Demnach ist bei Gasen der molekulare Diffusionskoeffizient D_{AB} umgekehrt proportional zum Gesamtdruck p , während diese Größe bei Gasen anders ($D_{AB} \sim T^{3/2}$) mit der absoluten Temperatur T ansteigt als bei Flüssigkeiten ($D_{AB} \sim T/\eta$) für eine vorgegebene Viskosität, welche ihrerseits von der Temperatur abhängt. Im Gegensatz zum Koeffizienten D_{AB} hängt der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_{Kn} nur von der Temperatur und der Porenweite d_M ab:

$$D_{Kn} = \frac{4}{3} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi}} \cdot d_M. \quad (8.5-38)$$

Adsorbentien besitzen fast immer eine Porenradienverteilung. Manche Autoren verwenden dann einen mittleren Poredurchmesser, der einem Volumenanteil der Poren von 0,5 entspricht. Der in den Bilanzgleichungen auftretende Makroporendiffusionskoeffizient D_M ergibt sich aus einer Superposition der Größen D_{AB} und D_{Kn} :

$$D_M = \frac{1}{\frac{1}{1 - (1 + \dot{n}_B/\dot{n}_A) \cdot y_A} + \frac{1}{D_{AB}}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (8.5-39)$$

oder

$$D_M = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Kn}}} \quad (8.5-40)$$

für die äquimolare Gegendiffusion (Münstermann 1984).

Bei hohen Drücken ist $D_M \approx D_{AB}$, während im Vakuum häufig $D_M \approx D_{Kn}$ gültig ist. Es sei hier noch angemerkt, dass in unterschiedlich weiten Poren auch die Knudsen-Diffusionskoeffizienten verschieden groß sind.

Umwegfaktor

Da die Makroporen keine geraden Zylinder sind, sondern gewunden, unterschiedlich weit und teilweise schlitzartig oder sackförmig, wird ein Umweg- bzw. Tortuositätsfaktor eingeführt. Dieser Faktor sollte entsprechend seiner Definition nur von der inneren Geometrie der Partikel abhängen, nicht aber von Stoff- und Betriebsparametern wie z. B. Druck, Temperatur, Dichte, Viskosität, Stoffstromdichte etc. der fluiden Phasen. Dies trifft leider in vielen Publikationen nicht zu, weil die Partikelporosität ε_p oder der Anteil der Knudsendiffusion nicht im strengen Sinne einer Modellierung getrennt erfasst wurden. Dies führt zu dem Ergebnis, das die Umwegfaktoren wesentlich größer als im Bereich von 3 bis 6 sind, welche auf der Basis der geometrischen Strukturen zu erwarten wären.

Umwegfaktoren sind immer dann problematisch, wenn nennenswerte Knudsen-Diffusion auftritt, weil die Größe D_{Kn} von der lokal schwankenden Porenweite abhängt.

Da die in der Literatur mitgeteilten Tortuositätsfaktoren "Curve-Fitting"-Faktoren sind und aus einem Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchskurven stammen, ist es problematisch, solche Umwegfaktoren auf andere Adsorbentien, Adsorptive und Fluide anzuwenden.

Oberflächendiffusionskoeffizienten

Bei flächigen (also nicht-mikroporösen) Adsorbentien wie z. B. Aktivkohle kann es bei größeren Bedeckungsgraden (ungefähr größer als 0,5) zum additiven Transport durch Oberflächendiffusion kommen, für welche Unterschiede der Beladung X als Triebkraft angesetzt werden. Da die lokale Beladung experimentell kaum zugängig ist, wird sie aus dem Konzentrationsfeld der fluiden Phase und dem Gleichgewicht berechnet. Dabei wird unterstellt, dass sich das Gleichgewicht spontan einstellt (Gleichgewichtsmodell). Die Oberflächendiffusion ist ein aktiverter Prozess, denn ein adsorbiertes Molekül benötigt ungefähr die halbe Adsorptionswärme als Aktivierungsenergie, um in die fluide Phase zu gelangen und sich um einen gewissen Sprung weiter auf der Oberfläche fortzubewegen. Somit ist der Oberflächendiffusionskoeffizient gleich dem Produkt aus einem konstanten Selbstdiffusionskoeffizienten D_s^0 und einem Arrheniusterm:

$$D_s = D_s^0 \cdot \exp\left(-\frac{a_s \cdot \Delta \tilde{h}_{ads}(n)}{\tilde{R} \cdot T}\right). \quad (8.5-41)$$

Bei Messungen von Kohlendioxid auf eine bestimmte Aktivkohle ergaben sich folgende Werte (Hartmann 1996):

$$D_s^0 = 2,2 \cdot 10^{-6} m^2/s \quad (8.5-42)$$

$$\Delta \tilde{h}_{ads} = 24,5 \text{ kJ/mol} \quad \text{und} \quad (8.5-43)$$

$$a_s \approx 0,5. \quad (8.5-44)$$

Der Wert für D_s^0 sollte auch für andere Aktivkohlen angenähert brauchbar sein.

Mikroporendiffusionskoeffizienten

Die Vorausberechnung von Mikroporendiffusionskoeffizienten ist schwierig, weil die in diesen Poren ablaufenden Vorgänge noch nicht genau bekannt sind. Wenn sich die Moleküle vorzugsweise in der fluiden Phase, also in einer gewissen Entfernung von festen Berandungen bewegen können, weil die Mikroporenweite deutlich größer als der Moleküldurchmesser ist, sollte der Diffusionskoeffizient D_m von der Molekülgeschwindigkeit und der Porenweite L_z abhängen. Da die Moleküle aber immer wieder an den Wänden adsorbiert werden und dann wieder beschleunigt werden müssen, handelt es sich um einen aktivierte Prozess. Der Mikroporendiffusionskoeffizient sollte sich aus folgendem Ansatz ergeben (Schweighart 1994):

$$D_m = g \cdot \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot M_B} \right)^{1/2} \cdot L_z \cdot \exp \left(-\frac{a_s \cdot \Delta \tilde{h}_{ads}}{\tilde{R} \cdot T} \right). \quad (8.5-45)$$

Der Faktor a_s liegt häufig zwischen 0,3 und 1. Wenn allerdings die Moleküle sich vorzugsweise auf der Feststoffoberfläche aufhalten oder wegen sehr enger Spaltenweiten aufhalten müssen, kommt der Transport vor allem durch die Schwingungen des Feststoffes mit der Frequenz ν zustande. In einem solchen Fall trifft eher folgender Ansatz zu:

$$D_m = g' \cdot \nu \cdot L_z^2 \cdot \exp \left(-\frac{a_s \cdot \Delta \tilde{h}_{ads}}{\tilde{R} \cdot T} \right). \quad (8.5-46)$$

Die Konstanten g und g' sind experimentell zu bestimmen.

8.5.4 Der adiabate Festbettadsorber

Festbettadsorber können isotherm (angenähert im Falle sehr schwacher Adsorptivkonzentrationen und sehr kleiner Adsorptionswärmeln), nicht isotherm und adiabat betrieben werden. Große industrielle Betten ohne Innenkühlung geben über die Außenwände so wenig Wärme im Vergleich zu Produktion von Adsorptionswärmeln ab, dass ihre Betriebsweise angenähert adiabat ist. In einem solchen Fall müssen neben den Stoffbilanzen auch Energiebilanzen berücksichtigt werden, um Aussagen über das Betriebsverhalten zu machen. Diese Bilanzen für das Adsorbens (Index S) und das Fluid (Index G) lauten:

Adsorbens:

$$(1 - \psi) \cdot \rho_S \cdot c_S \cdot \frac{\partial T_S}{\partial t} = \bar{\alpha} \cdot a \cdot (T_G - T_S) + (1 - \psi) \cdot \lambda_S \cdot \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} + (1 - \psi) \cdot \rho_S \cdot \Delta h \cdot \frac{\partial \bar{X}}{\partial t}. \quad (8.5-47)$$

Fluid:

$$\psi \cdot \rho_G \cdot c_G \cdot \frac{\partial T_G}{\partial t} = \bar{\alpha} \cdot a \cdot (T_S - T_G) - \dot{v} \cdot \rho_G \cdot c_G \cdot \frac{\partial T_G}{\partial z} + \psi \cdot \lambda_G \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2}. \quad (8.5-48)$$

Wenn die Biot-Zahl $Bi \equiv \alpha \cdot d_p / (6 \cdot \lambda_S) \ll 1$ ist, treten nur geringe Temperaturunterschiede in Adsorbenspartikeln mit dem Durchmesser d_p auf. Dann kann der mittlere Wärmetransfarkoeffizient $\bar{\alpha}$ durch die Größe α ersetzt werden, welche sich aus folgenden Gleichungen berechnen lässt:

$$Nu_{fb} \equiv \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_G} = [1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)] \cdot Nu_b \quad (8.5-49)$$

mit der Nusseltzahl des Partikels

$$Nu_b = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2}, \quad (8.5-50)$$

sowie

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re_\psi} \cdot Pr^{1/3} \quad (8.5-51)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_\psi^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,44 \cdot Re_\psi^{-0,1} \cdot (Pr^{2/3} - 1)}. \quad (8.5-52)$$

Bei Kenntnis des Adsorptionsgleichgewichtes gelingt es mit den Bilanzgleichungen für die Energie und den Stoff in Verbindung mit den Koeffizienten für die Wärme- und Stoffübertragung, die Felder der Konzentration und der Temperatur und damit auch die Durchbruchskurve allgemein zu berechnen. Die Gleichungen des Systems sind simultan zu lösen. Weitere theoretische Überlegungen sowie experimentelle Befunde haben zu den folgenden Aussagen geführt. Die beim Adsorbieren frei werdende Wärme wird durch Konvektion und Leitung im Festbett transportiert und führt zu einer Temperaturfront, welche sich in Strömungsrichtung bewegt. Ebenfalls in diese Richtung wandert die Konzentrationsfront oder die Durchbruchskurve. Beide Fronten sind über das stark temperaturabhängige Adsorptionsgleichgewicht und über die weniger stark temperaturabhängige Kinetik miteinander gekoppelt und können sich gleich oder unterschiedlich schnell durch das Bett bewegen.

In Abb. 8.5-6 ist der Fall dargestellt, dass sich die Temperaturfront (w_{TTZ} als Geschwindigkeit der „Temperature Transfer Zone“) schneller als die Durchbruchskurve durch das Bett bewegt. Links im Bild sind die Verläufe der Fluidbeladung Y und der Temperatur θ über der Länge z des Bettes aufgetragen, während rechts diese Größen an einer Stelle, z. B. am Bettende, abhängig von der Zeit dargestellt sind.

Dagegen zeigt die Abb. 8.5-7 die Verläufe bei einer kombinierten Front, d. h. dass beide Fronten sich gleich schnell durch das Bett bewegen. Nach (Pan u. Basmandian 1970) ist die Temperaturfront schneller als die Durchbruchskurve, wenn

$$\frac{c_s}{c_p} < \frac{\Delta X}{\Delta Y} \quad (8.5-53)$$

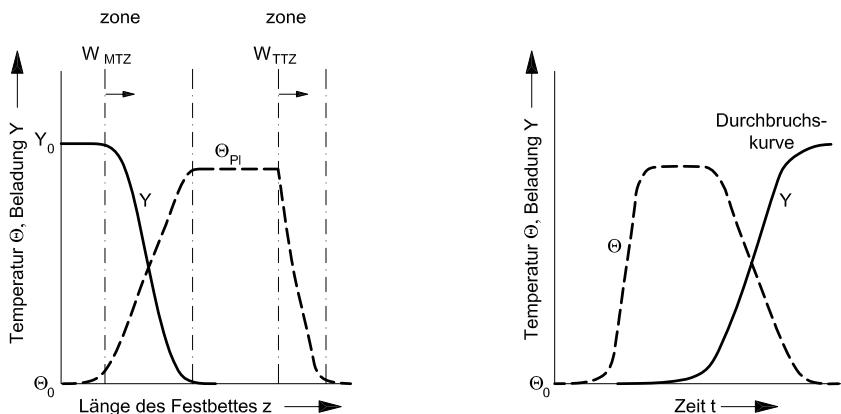


Abb. 8.5-6: Schematische Darstellung der Temperatur- und Konzentrationsprofile für den Fall, dass die Temperaturfront vorausseilt.

ist, wobei die Größen c_s und c_p die spezifischen Wärmekapazitäten von Adsorbens bzw. Fluid sind und die Terme ΔX und ΔY die Beladungsänderungen in der sorbierten bzw. fluiden Phase darstellen.

Kombinierte Fronten treten dagegen auf, wenn

$$\frac{c_s}{c_p} \geq \frac{\Delta X}{\Delta Y} \quad (8.5-54)$$

ist. Im Falle oxidischer Adsorbentien und Luft als Trägergas gilt angenähert $c_s/c_p \approx 1$. Dann ist die Steigung dX/dY^* der Adsorptionsisotherme die entscheidende Größe dafür, ob beide Fronten gleich schnell sind oder die Temperaturfront vorausseilt. Die maximale Temperaturerhöhung $\Delta\theta_{max}$ im Bett ist die Differenz aus

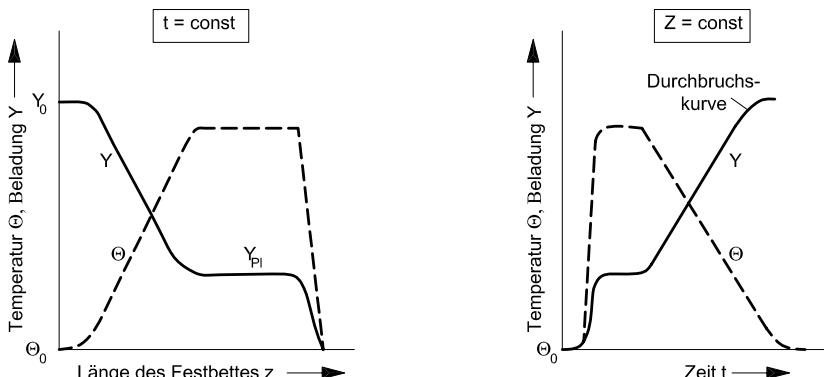


Abb. 8.5-7: Schematische Darstellung der Temperatur- und Konzentrationsprofile für den Fall, dass die Temperatur- und die Konzentrationsfront sich gleich schnell fortbewegen.

der darin auftretenden Plateautemperatur θ_{pl} und der Gaseintrittstemperatur θ_0 , also

$$\Delta\theta_{max} = \theta_{pl} - \theta_0. \quad (8.5-55)$$

Sie lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta\theta_{max} = \frac{\Delta X \cdot \Delta h / c_p}{\Delta X / \Delta Y - c_s / c_p}. \quad (8.5-56)$$

Hieraus folgt, dass starke Temperatureffekte, also Abweichungen vom isothermen Bett zu erwarten sind, wenn eine große Beladungsdifferenz ΔX eines Adsorptivs mit einer großen Adsorptionswärme Δh auftritt und die spezifische Wärmekapazität c_p des Fluids klein ist. In adiabaten Festbetten können bei der Adsorption starke Temperaturanstiege und bei der Desorption erhebliche Temperaturabfälle auftreten. Als Beispiel sind in Abb. 8.5-8 das Konzentrationsverhältnis c/c_0 sowie die Temperaturdifferenz $\Delta\theta = \theta - \theta_0$ abhängig von der Zeit für die Adsorption von CO_2 auf Molekularsieb 5A dargestellt. Wenn die Eintrittskonzentration

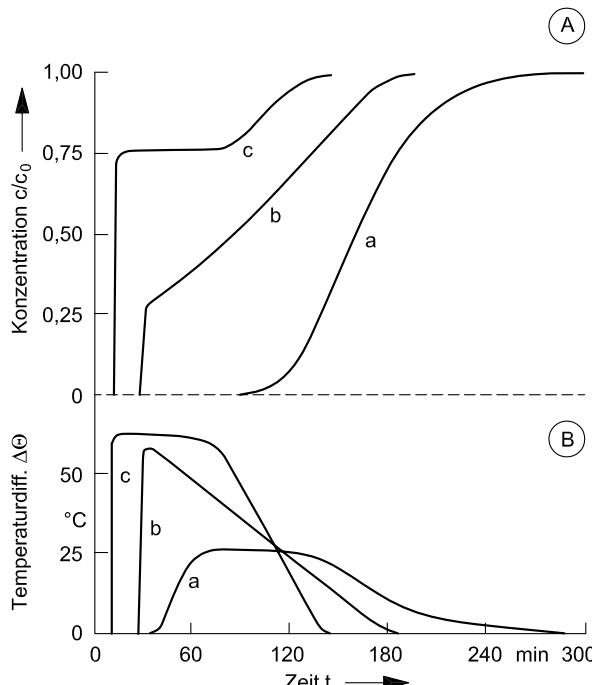


Abb. 8.5-8: Adsorptionssystem: CO_2 -Molekularsieb 5A; $\Theta_0 = 25^\circ\text{C}$; $\dot{v} = 0,2 \text{ m/s}$; $d = 2 \text{ mm}$; $D = 100 \text{ mm}$; $Z = 1 \text{ m}$. A: Effekt der Feedkonzentration des Adsorptivs auf den Konzentrationsverlauf. B: Effekt der Feedkonzentration auf den Temperaturverlauf. a) $c_0 = 1 \text{ Vol-\%}$; b) $c_0 = 3 \text{ Vol-\%}$; c) $c_0 = 10 \text{ Vol-\%}$.

des Kohlendioxids 1 vol% beträgt, bewegt sich die Temperaturfront vor der Konzentrationsfront durch das Bett (Kurve a). Dagegen tritt bei höheren Kohlendioxidkonzentrationen eine kombinierte Front auf. Der maximale Temperuranstieg hängt vor allem von der Wärmequelle in der Massenübergangszone ab. Zwar steigen die Diffusionskoeffizienten schwach mit der Temperatur an und begünstigen den Stofftransport, doch nimmt dennoch der Stofftransport des Adsorptivs von der fluiden in die sorbierte Phase ab, weil das erwärmte Adsorbens bei sonst gleichen Bedingungen weniger Adsorptiv aufnehmen kann als ein isotherm gebliebenes Adsorptionsmittel. Das Ausmaß dieser Wärme- und Temperatureffekte hängt vor allem von der Form der Adsorptionsisothermen und deren Steigungsmaß dY^*/dX ab, aber auch vom Betrag der Adsorptionswärme.

Bei der Desorption wird die erforderliche Desorptionswärme entweder dem Adsorbens oder dem Regeneriergas (purging) oder in der Regel beiden Phasen entzogen. Bei nicht vorgewärmtem Purgegas tritt ein Temperaturabfall des Adsorbens auf, der um so ausgeprägter ist, je größer die Beladungsdifferenz ΔX und je größer die Desorptionswärme ist. Dies zeigt Abb. 8.5-9, in welcher wiederum das Konzentrationsverhältnis c/c_0 und der Temperaturabfall $\Delta\theta$ abhängig von der Zeit dargestellt sind. Es tritt eine kombinierte Konzentrations- und Temperaturfront auf, verbunden mit sehr steilen Abfällen der Konzentration und der Temperatur schon nach

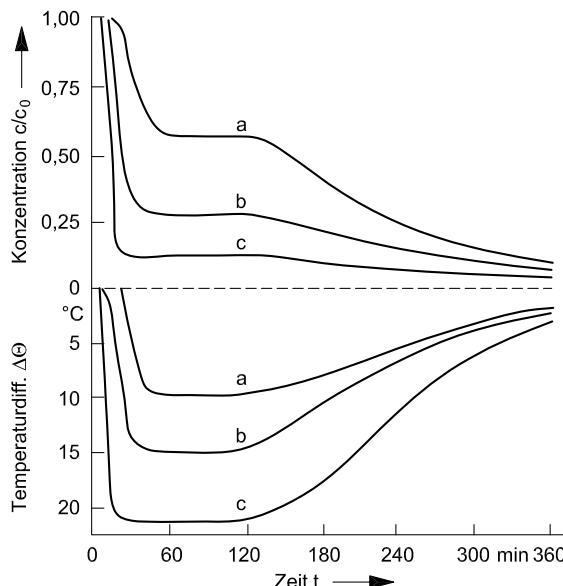


Abb. 8.5-9: Desorption durch ein Purge-Gas: Effekt der Feed-Konzentration des Adsorptivs auf den Konzentrations- und Temperaturverlauf. System: CO_2 -Molekularsieb 5A; $\Theta_0 = 25^\circ C$; $\dot{v} = 0,2 m/s$; $d = 2 mm$; $Z = 1 m$.
a) $c_0 = 1 \text{ Vol-}\%$; b) $c_0 = 3 \text{ Vol-}\%$; c) $c_0 = 10 \text{ Vol-}\%$.

kurzer Zeit, bis diese beiden Größen nach ungefähr zwanzig bis fünfzig Minuten (je nach Eintrittskonzentration c_0) in einen Plateaubereich übergehen. Die Temperaturen im Bett sind eine gewisse Zeit so niedrig, dass sich Gleichgewicht einstellt und deshalb die Desorption zum Erliegen kommt. Am Ende der Desorption - bei unserem Beispiel nach mehr als sechs Stunden - sind die Konzentrationen im Gas, welches das Bett verlässt, sehr niedrig. Das Bett hat sich wieder aufgewärmt, so dass die Gastemperatur am Bettaustritt nur etwas niedriger als am Eintritt ist.

Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, dass die Regenerierung mit Hilfe eines Inertgases mit Umgebungstemperatur sehr lange dauern kann mit dem unwirtschaftlichen Ergebnis, dass am Ende das Adsorptiv sehr verdünnt im Regeneriergas vorliegt. Deshalb kommt technisch die Heißgasregenerierung zum Einsatz. In diesem Fall liegen die Plateautemperaturen höher als bei der Purge-Regenerierung und steigen nach erheblich kürzerer Zeit steil an. Als Beispiel hierfür ist in Abb. 8.5-10 wiederum die Regenerierung eines Molekularsiebbettes (MS5A) - beladen mit CO_2 - für eine Gaseintrittstemperatur von 200°C dargestellt. Die Abb. 8.5-10 zeigt CO_2 -Konzentrationen im Gas nach einer Bettlänge von 0,5 m (Kurve a) und 1 m (Kurve c) sowie Gastemperaturen wiederum nach 0,5 m (Kurve b) und 1 m (Kurve d) abhängig von der Zeit. Nach jeweils einem gewissen Plateaubereich steigen die Temperaturen steil an, während die Konzentrationen ebenso steil abfallen. Die kombinierten Konzentrations- und Temperaturfronten treten nach einer Bettlänge von 0,5 m schon nach ungefähr 40 Minuten und bei einem doppelt so langen Bett nach über 80 Minuten auf. Diese Zeiten sind erheblich kürzer als bei der Purge-Regenerierung. Die Gastemperatur steigt jeweils dann steil an, wenn das Adsorptiv weitgehend vom Adsorbens entfernt ist und die Enthalpie des Regeneriergases nicht mehr als Desorptionswärme für das Adsorbat benötigt wird. Hier zeigt sich - ähnlich wie bei Trocknungsprozessen im ersten Trocknungsabschnitt - dass der

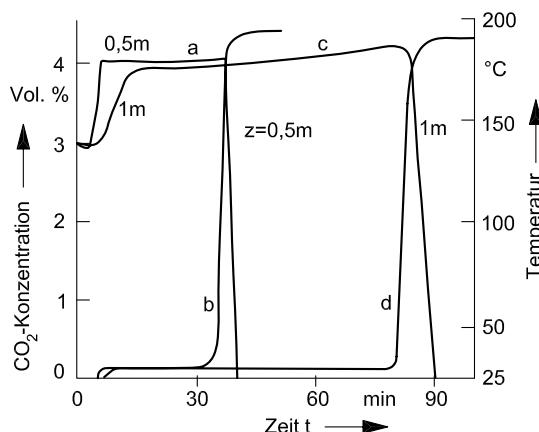


Abb. 8.5-10: Thermische Desorption: Temperatur- und Konzentrationsverlauf im adiabaten Festbett.

Desorptionsvorgang wärmetransportlimitiert ist. Das stoffliche Gleichgewicht stellt sich spontan ein (Gleichgewichtsmodell). Die Entladungsdifferenzen ΔX des Adsorbens ergeben sich jeweils aus den entsprechenden Stoffbilanzen.

8.6 Regenerieren der Adsorbentien

Die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten hat gezeigt, dass bei vorgegebener Fluidkonzentration die Beladung eines Adsorbens mit fallender Temperatur steigt. Bei gleicher Temperatur nimmt die Beladung mit der Fluidkonzentration oder dem Partialdruck des Adsorptivs im Gas zu.

Ähnlich wie bei der Absorption lassen sich Adsorbentien dadurch regenerieren, dass entweder die Temperatur erhöht oder die Konzentration, bei Gasen der Partialdruck und damit auch der Druck abgesenkt werden. Im ersten Falle spricht man von Temperaturwechselverfahren, im zweiten von Druckwechselverfahren, siehe Abb. 8.6-1. Schließlich kann ein Adsorbens durch die Verdrängungsadsorption mit einem anderen Adsorptiv regeneriert werden (Ruhl 1971).

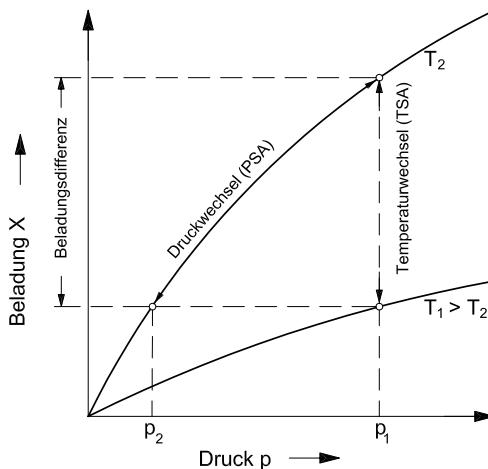


Abb. 8.6-1: Darstellung der Regenerationsmethoden „Temperaturwechsel“ und „Druckwechsel“ im Beladungsdiagramm.

In Abb. 8.6-2 ist eine Adsorptionsanlage dargestellt, bei welcher das Adsorptionsmittel nach dem Temperaturwechselverfahren regeneriert wird. Durch Erwärmen des Adsorbens indirekt über Heizflächen oder direkt über ein heißes Gas wird das Adsorptiv entfernt. Die Restbeladung richtet sich nach der erreichten Temperatur und gegebenenfalls nach der Konzentration des Regeneriermediums. Der Einsatz des Temperaturwechselverfahrens setzt ein dafür günstiges Gleichgewicht voraus.

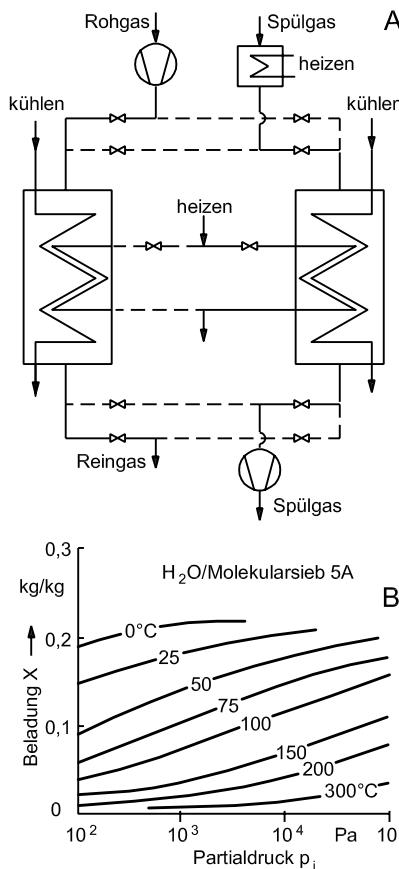


Abb. 8.6-2: A: Adsorptionsanlage mit Regenerierung des Adsorbens nach dem Temperaturwechselverfahren. B: Adsorptionsisothermen von Wasser auf Molekularsieb 5A.

Dieses liegt z. B. vor, wenn Wasserdampf an Molekularsieb 5A adsorbiert wird. Beträgt der Partialdruck des Wasserdampfes 100 Pa, kann die Massenbeladung des beladenen Adsorbens durch Temperaturerhöhung von 25 °C auf 200 °C von etwa 0,15 kg/kg auf 0,02 kg/kg reduziert werden. Temperaturwechselverfahren werden bei Molekularsieben angewendet, welche mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid beladen sein können. Auf diese Weise lassen sich auch Aktivkohle und Silicagel regenerieren, welche Kohlenwasserstoffe aus Erdgas adsorbiert haben. Wärme kann grundsätzlich

- direkt durch einen erwärmten Wärmeträger (Gase, z. B. Luft oder Stickstoff, Flüssigkeiten oder Feststoffe, z. B. Sand),
- indirekt über (von Fluiden durchströmte oder elektrisch beheizte) Wärmeaus tauscher oder

- durch elektrische Widerstands-, Wechselfeld- oder Induktionsheizungen oder dielektrische Heizung

auf das Adsorbens übertragen werden.

Je nach der Größe des Adsorbers und den physikalischen Eigenschaften des Adsorbens (Leitfähigkeit der Wärme oder der Elektrizität, Dielektrizitätskonstante etc.) ist die wirtschaftlichste Methode der Wärmezufuhr auszuwählen. Wenn die (Mikro-)Poren eines Adsorbens durch Polymerisate und/oder Koks teilweise verstopft sind, kann durch eine Reaktivierung bei höheren Temperaturen die ursprüngliche Adsorptionskapazität wieder weitgehend hergestellt werden. Bei Aktivkohle ist dies bei Anwesenheit von Sauerstoff mit einem Masseverlust des Adsorbens (partielle Oxidation) verbunden. Manchmal werden mit Kohlenwasserstoffen beladene kohlenstoffhaltige Adsorbentien als Brennstoffe genutzt und dadurch entsorgt.

Bei den Druckwechselverfahren senkt man zur Regenerierung den Partialdruck ab. Wird der Adsorptionsvorgang bei Normaldruck durchgeführt, ist zur Regenerierung das Einstellen eines Unterdruckes erforderlich. Die Abb. 8.6-3 zeigt eine Apparatur nach diesem Verfahren. Die erforderliche Druckabsenkung richtet sich wiederum nach dem Gleichgewicht. Im Bild ist die Beladung von Methan und Kohlendioxid bei 30 °C abhängig vom Partialdruck für Molekularsieb und Aktivkohle dargestellt. Senkt man z. B. bei 30 °C den Druck von 10⁵ Pa auf 10⁴ Pa, kann die Beladung von CH₄, adsorbiert an Molekularsieb, auf ein Zehntel gesenkt werden. Dagegen sinkt bei dieser Druckreduktion die Beladung von CO₂ auf dem Adsorbens MS5A nur von 0,055 kg/kg auf 0,036 kg/kg, doch beim System CO₂ auf Aktivkohle kann die Druckwechselregenerierung wieder erfolgreich angewendet werden.

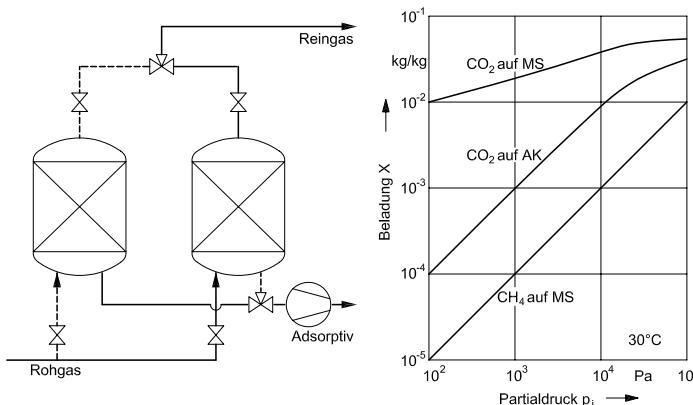


Abb. 8.6-3: Adsorptionsanlage mit Regenerierung des Adsorbens nach dem Druckwechselverfahren. Adsorptionsisothermen von CO₂ und MS, CO₂ auf AK und CH₄ auf MS.

8.7 Adsorptionsverfahren

Aktivkohle wird eingesetzt, um Lösungsmittel aus Abluft zurückzugewinnen. Nach der Beladung werden die Adsorbentien mit Hilfe von Wasserdampf regeneriert. Somit folgen die Verfahrensschritte Beladen, Dämpfen, Trocknen und Kühlen aufeinander.

Bei der Gewinnung von Benzol und Benzin aus Kokereigas spielt Aktivkohle ebenfalls eine große Rolle. Die Kohle kann jedoch durch Harzbildner und bestimmte Verunreinigungen geschädigt werden, so dass nach einer gewissen Zeit eine Reaktivierung erforderlich ist. Flüssiggase wie Propan und Butan lassen sich adsorptiv von Erdgas abtrennen.

Schwefelwasserstoff wird mit Hilfe von Aktivkohle aus sauerstofffreien Gasen entfernt, wobei zur Regenerierung ein Heizgas benutzt wird. Schwefelkohlenstoffhaltige Abgase in der Abluft von Spinnfaser- und Viskosefabriken lassen sich mit Hilfe der Adsorption zurückgewinnen. Zum Abtrennen von Schwefelwasserstoff und Merkaptanen von Erdgas werden Molekularsiebe eingesetzt. Weiterhin ist es möglich, Flüssiggas mit Hilfe von Molekularsieben zu entschwefeln. Beim Rauchgasentschwefelungsverfahren mit Hilfe von Aktivkoks wird das Schwefeldioxid in Form von Schwefelsäure am Koks gebunden. Das beladene Adsorbens kann mit heißem Inertgas oder heißem Sand bei etwa 600 °C regeneriert werden (Noack u. Knoblauch 1976, Jüntgen et al. 1972).

Molekularsiebe werden zunehmend eingesetzt, um Normalparaffine, Isoparaffine, Olefine und zyklische Kohlenwasserstoffe zu trennen. Die Adsorbentien werden hierbei nach dem Druckwechselverfahren regeneriert.

Die adsorptive Stofftrennung kann grundsätzlich auf einem sterischen, einem kinetischen und/oder einem Gleichgewichts-Effekt beruhen. Im Hinblick auf die Einsatzmöglichkeit verschiedener Adsorbentien (Porenweite und -verteilung, polar/unpolar, hydrophil/-phob, etc.) und eine breite und voneinander unabhängige Variation von Druck und Temperatur besitzt dieses Trennverfahren eine größere Flexibilität als die Rektifikation.

Bei einem anderen Verfahren wird n-Pentan als Verdrängungsmittel eingesetzt, siehe Abb. 8.7-1, welche ein vereinfachtes Schema zeigt (Ruhl 1971). Das Gemisch aus Normal- und Isoparaffinen wird in den links dargestellten Adsorber geleitet, dessen Adsorbens sich mit n-Paraffin belädt. Die Isoparaffine wandern durch einen Wärmeaustauscher und gelangen in die Rektifizierkolonne, wo sie als Sumpfprodukt abgezogen werden. Nach einer gewissen Zeit wird das Adsorbens regeneriert, und zwar durch Verdrängen der langkettigen Paraffine mit Hilfe von n-

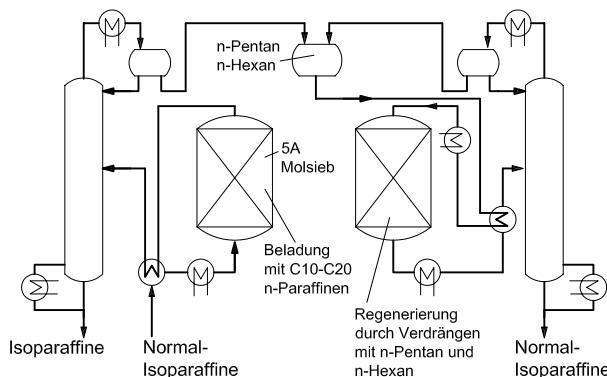


Abb. 8.7-1: Adsorptionsanlage zum Trennen eines Gemisches aus Normal- und Isoparaffinen.

Pentan und n-Hexan. Das Gemisch aus lang- und kurzkettigen n-Paraffinen verlässt den Adsorber unten und gelangt in die Rektifizierkolonne, in welcher die langkettigen Normalparaffine als Sumpfprodukt abgezogen werden. Das Verdrängungsmittel fällt als Destillat an und steht für die Regenerierung wieder zur Verfügung.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Adsorption stellt die Trinkwassergewinnung dar. Gelöste organische Verunreinigungen werden an Aktivkohle gebunden, wobei gleichzeitig das Trinkwasser von Chlor, Ozon, Mangan und Eisen befreit werden kann. Wenn Abwasser nur Spuren von organischen Komponenten, insbesondere von biologisch schwer abbaubaren toxischen Stoffen wie chlorierte und nitrierte Aromaten, Phenole und polycyclische Verbindungen enthält, bietet sich ebenfalls die Adsorption mit Aktivkohle an. Zur Kondensatentölung wird Aktivkohle verwendet, welche emulgierte Tröpfchen mechanisch zurückhält und im Wasser gelöstes Öl adsorbiert.

Ein wichtiges Gebiet der Adsorptionstechnik ist das Entfernen und Reinigen von Lösungen aller Art. Hierzu werden entweder Fest- oder Fließbetten eingesetzt, oder man mischt die Lösung mit Pulverkohle und filtriert anschließend. In diesem Zusammenhang sei auch das Entfärben von zahlreichen Lösungen aus dem Lebensmittel- und Genussmittelbereich erwähnt, z. B. Glukose, Zucker, Wein, Most sowie Speiseöl und Fett.

Formelzeichen

A		Konstante
a	$1/m$	volumenbezogene Oberfläche
a_s		Faktor
B		Exponent
c	kg/m^3	Konzentration
D_{AB}	m^2/s	molekularer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	m^2/s	axialer Dispersionskoeffizient
D_{eff}	m^2/s	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	m^2/s	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_M	m^2/s	Makroporen-Diffusionskoeffizient
D_m	m^2/s	Mikroporen-Diffusionskoeffizient
D_s, D_s^o	m^2/s	Oberflächendiffusionskoeffizient
d	m	Molekül-, Kugel-, Partikeldurchmesser
d_p	m	Pelletdurchmesser
f	m^2	Querschnittsfläche
\dot{G}	kg/s	Fluidmassenstrom
g, g'		Konstanten
Δh	kJ/kg	spezifische Adsorptionswärme
K		Gleichgewichtskonstante
L_z	m	Porenweite
\dot{M}	kg/s	Massenstrom
n		Laufvariable
\dot{n}	$kmol/(m^2 \cdot s)$	Molenstromdichte
R	m	Radius im Pellet
R_a	m	äußerer Pelletradius
r	m	Radius in der Pore, im Mikrokristall
r_a	m	äußerer Kristallradius
\dot{S}	kg/s	Feststoffmassenstrom
T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit
t'	s	varierte Zeit
\tilde{v}_A	cm^3/mol	Molvolumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
\dot{v}	$m^3/(m^2 \cdot s)$	Volumenstromdichte
Z	m	Betthöhe
z	m	Lauflänge
z'	s	modifizierte Lauflänge

Griechische Symbole

α	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient

ε		Partikelporosität
Θ	K	lokale Festbetttemperatur
Θ		Bedeckungsgrad
μ		Umweg-(Tortuositäts-) Faktor
Λ	m	mittlere freie Weglänge
λ	$W/(m \cdot K)$	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m^3	Dichte
τ	s	Durchbruchszeit
ψ		Bettporosität
ψ_B		Assoziationsfaktor

Indices

a	das „andere“ Apparateende
ads	Adsorption
ax	axial
b	Pellet
e	das „eine“ Apparateende
con	Konvektion
eff	effektiv
des	Desorption
dis	Dispersion
G	Gas oder fluide Phase
Kn	Knudsen
lam	laminar
i	Komponente i
M	Makropore
m	Mikropore
n	Stufe n
p	Partikel, Pore
Reg	Regenerierung
S, s	Feststoff (Solid)
s	Oberfläche
sch	Schüttung
$turb$	turbulent
0	Eintritt in die erste Stufe
1	Austritt aus der ersten Stufe
α	Anfang (zeitlich)
ω	Ende (zeitlich)
*	Gleichgewicht

Dimensionslose Kennzahlen

$Bi = \frac{\alpha \cdot d_p}{6 \cdot \lambda_s}$	Biotzahl
$D^* = \frac{\dot{v} \cdot Z}{\psi \cdot D_{ax}}$	Dispersionszahl
$Fo = \frac{D_{eff} \cdot t}{R_a^2}$	modifizierte Fourierzahl
$Kn = \frac{\Lambda}{2 \cdot R_a}$	Knudsenzahl
$Nu_b = \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_G}$	Nusseltzahl des Partikels
$Nu_{fb} = [1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)] \cdot Nu_b$	Nusselzahl des Haufwerks
Nu_{lam}	Nusseltzahl bei laminarer Strömung
Nu_{turb}	Nusseltzahl bei turbulenter Strömung
$Pe = \frac{\dot{v} \cdot d}{\psi \cdot D_{ax}}$	Pecletzahl
$Re_\psi = \frac{\dot{v} \cdot \rho \cdot d}{\eta \cdot \psi}$	Reynoldszahl des Haufwerks
$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{AB}}$	Schmidtzahl
$Sh_b = \frac{\beta \cdot d_p}{D_{AB}}$	Sherwoodzahl des Partikels
$Sh_{fb} = [1 + 1,5 \cdot (1 - \psi)] \cdot Sh_b$	Sherwoodzahl des Haufwerks
Sh_{lam}	Sherwoodzahl bei laminarer Strömung
Sh_{turb}	Sherwoodzahl bei turbulenter Strömung

9 Trocknung

Das thermische Grundverfahren Trocknen dient dazu, als Feuchtigkeit bezeichnete Komponenten von einem Trägerstoff abzutrennen. Häufig handelt es sich um das Entfernen von Wasser. Der Trägerstoff kann fest, flüssig oder gasförmig sein. In diesem Kapitel soll nur das Trocknen fester Stoffe behandelt werden. Die vorgestellten Methoden lassen sich auch auf pasteuze Stoffe anwenden. Unter Trocknen von Fluiden versteht man das Entfernen geringer Wassermengen aus Gasen oder organischen Flüssigkeiten. Hierzu werden häufig Adsorptions- sowie Absorptions- und Rektifikationsverfahren eingesetzt. Das Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen wurde somit bereits in anderen Kapiteln behandelt.

Da es sich beim Trocknen von festen Stoffen um die Desorption einer Feuchtigkeit handelt, muss entweder die Temperatur erhöht oder der Partialdruck der feuchten Komponente in der Umgebung des Gutes abgesenkt werden. Die Methode der Druckabsenkung wird z. B. bei der Vakuum- und Gefriertrocknung angewendet. Zugeführte Wärme dient dazu, die Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand zu überführen. Hierzu ist die Phasenänderungswärme erforderlich. Schließlich muss der Dampf vom zu trocknenden Gut abgeführt werden.

Die Grundoperation Trocknen ist durch einen gleichzeitig ablaufenden Wärme- und Stoffübergang gekennzeichnet. Im Verlauf des Trocknens ändern sich i. Allg. die dabei auftretenden Vorgänge. Eine Oberflächenverdunstung liegt vor, wenn bei größeren Gutsfeuchten die Kapillarwirkung der Poren ausreichend ist, die Gutsoberfläche feucht zu halten. Solange dies zutrifft, spricht man vom I. Trocknungsabschnitt. Die Kinetik des Trocknungsvorganges wird dann nur durch Wärme- und Stoffübergangsvorgänge an der Gutsüberfläche bestimmt. Bei kleineren Gutsfeuchten trifft dies nicht mehr zu. Dann spielen Transportvorgänge der teils kondensiert, teils dampfförmig in den Gutsponen vorliegenden Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle. Hierbei muss man bedenken, dass der Porendurchmesser häufig im Zehntel-Nanometerbereich liegt. Deshalb ist die Knudsen-Zahl für den Transport in der Gasphase größer als Eins, so dass Molekulardiffusion auftritt, s. Kap. 2.

Mit Rücksicht auf die beträchtliche Zahl der zu trocknenden Güter und der angewendeten Trocknungsverfahren gibt es eine große Vielfalt von Trocknungsapparaten, von denen im Folgenden einige wichtige vorgestellt werden sollen.

9.1 Bauarten von Trocknern

Nach Art der Wärmezufuhr unterscheidet man Kontakt-, Konvektions- und Strahlungstrockner (Kneule 1975, Kröll 1978). Als Beispiel für einen Kontakttrockner sind in Abb. 9.1-1 ein Einwalzentrockner sowie ein Zweiwalzentrockner dargestellt. Der auf den umlaufenden Walzen befindliche Gutsfilm wird aufgrund der Wärmezufuhr durch die Zylinderfläche getrocknet. In den folgenden Bildern sind Beispiele von Kontakttrocknern angegeben, bei denen das Gut entweder einseitig oder zweiseitig erwärmt wird. In manchen Fällen wird die Wärme über den Außenmantel einer Trommel oder eines Behälters zugeführt. Als Beispiel wird in Abb. 9.1-2 ein Vakuum-Taumel-Trockner gezeigt, der diskontinuierlich betrieben wird und sich vorteilhaft bei Betrieb unter Vakuum einsetzen lässt.

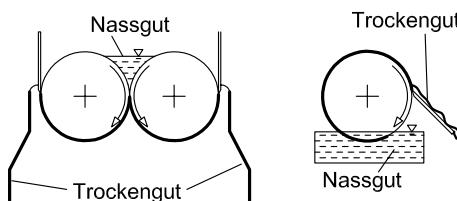


Abb. 9.1-1: Walzentrockner.

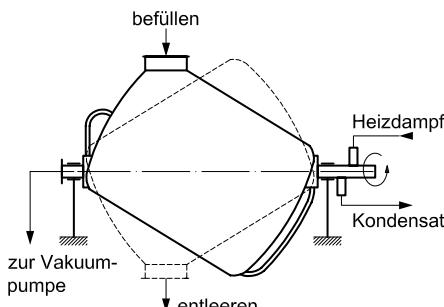
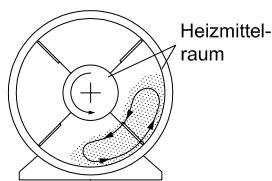
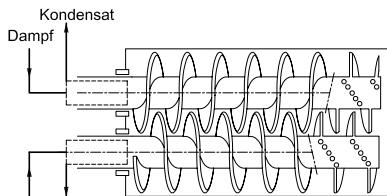
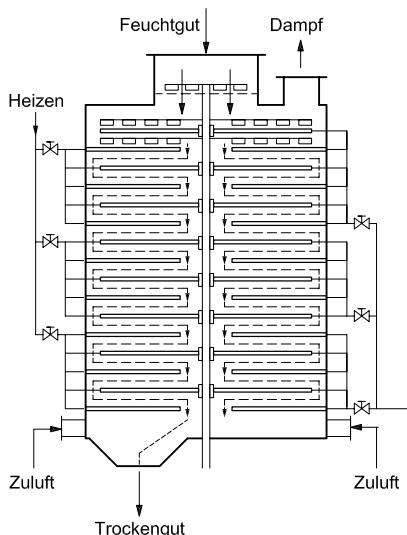


Abb. 9.1-2: Vakuum-Taumel-Trockner.

In anderen Fällen lässt man nicht den Behälter rotieren, sondern ordnet darin sich drehende Umwälzorgane an. Ein Beispiel hierfür ist der Schaufeltrockner nach Abb. 9.1-3. Handelt es sich um ein klebrigiges Gut, kann vorteilhaft eine sich selbst reinigende Doppelschnecke nach Abb. 9.1-4 eingesetzt werden. Hierbei wird Wärme sowohl über die Hohlschnecken wie auch über den Außenmantel zugeführt.

In einem mehrstufigen Heizzellertrockner gemäß Abb. 9.1-5 wandert das Gut nacheinander über die verschiedenen beheizten Teller, auf denen es erwärmt und getrocknet wird. Hierbei kann der Trocknungsvorgang durch erwärmtes Gas verbessert werden, welches über die Gutsschicht strömt.

**Abb. 9.1-3:** Schaufeltrockner.**Abb. 9.1-4:** Doppelschnecken-Trockner.**Abb. 9.1-5:** Heizzellertrockner.

Zuweilen wird die erforderliche Wärme im Gutsinneren elektrisch erzeugt. In Abb. 9.1-6 ist links der Fall dargestellt, dass das Gut selbst als elektrischer Widerstand dient und von einem Strom durchflossen wird. Rechts im Bild befindet sich das Gut in einem elektrischen Wechselfeld. Handelt es sich um elektrisch leitende Stoffe, so lassen sich diese durch die Induktionsheizung mittels Wechselstromfelder mäßiger Frequenz erwärmen. Liegt dagegen ein elektrisch nichtleitendes Trocknungsgut vor, wendet man die dielektrische Heizung an. Solche Güter werden im hochfrequenten elektrischen Feld erwärmt.

Die größte technische Bedeutung haben Konvektionstrockner. Hierbei kann das Trocknungsmittel (i. Allg. erwärmte Luft oder ein erwärmtes Inertgas) die Guts Oberfläche überströmen oder aus Düsen und Öffnungen auf die Guts Oberfläche gelangen. Handelt es sich um ein grobes Schüttgut, wird dieses oft in Form eines Fest- oder Fließbettes vom Gas durchströmt. In Strom- und Zerstäubungstrocknern werden Gut und Gas im Gleich- oder Gegenstrom geführt.

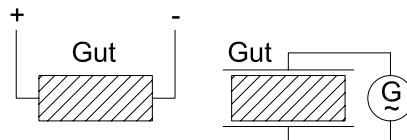


Abb. 9.1-6: Prinzip der Widerstandstrocknung (links) und der Hochfrequenztrocknung (rechts).

In Abb. 9.1-7 ist ein Trockenschrank dargestellt, in welchem das Gut auf Horden ruht. In diesem Falle strömt das Gas durch das Gut. Die Abb. 9.1-8 zeigt einen zweistufigen Wirbelschichttrockner. Das Gut wird hierbei in Form einer Wirbelschicht durchströmt. Da es zur Agglomeration von Teilchen kommen kann, wird die Bewegung in manchen Fällen durch eine Vibration des gesamten Bettes unterstützt.

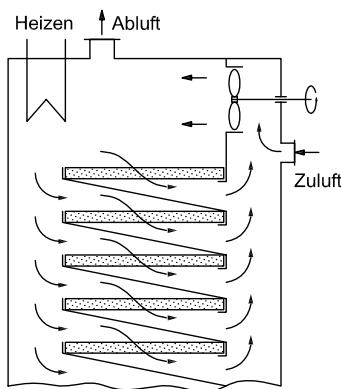


Abb. 9.1-7: Trockenschrank mit Umluftbetrieb.

Steigert man die Geschwindigkeit des Trocknungsmittels immer mehr, wird das Gut schließlich pneumatisch transportiert. Diese Strömungsart stellt sich in einem Durchlauf-Stromtrockner gemäß Abb. 9.1-9 ein. Erwärmte Luft transportiert hier das zu trocknende Gut. Sowohl die feste als auch die gasförmige Phase können im Gleichstrom auch senkrecht nach unten geführt werden. So zeigt Abb. 9.1-10 einen Zerstäubungstrockner. Die zu trocknende Suspension wird oben durch Düsen zerstäubt und bewegt sich im Gleichstrom mit der erwärmten Luft nach unten.

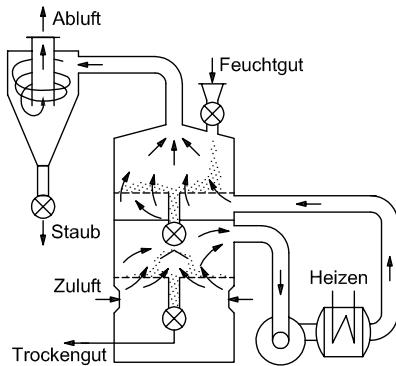


Abb. 9.1-8: Zweistufiger Wirbelschicht-trockner.

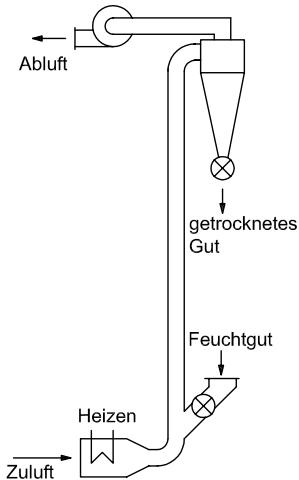


Abb. 9.1-9: Durchlauf-Stromtrockner.

In manchen Fällen wird das Gut waagerecht gefördert und von einem Gas über- oder durchströmt. In Abb. 9.1-11 ist ein Fünfbandtrockner dargestellt, in welchem das Gut über Bänder waagerecht transportiert und von einem Trocknungsmittel überströmt wird. Bei rieselfähigen Schüttgütern kommen auch vielfach Gleich- und Gegenstrom-Trocknungstrommeln zur Anwendung, s. Abb. 9.1-12. Durch die rotierende Bewegung der mit inneren Einbauten versehenen Trocknungstrommel entstehen Gutschleier, welche von einem Gas durchströmt werden.

Schließlich sei daran erinnert, dass insbesondere in der Papier- und Textilindustrie, der Lebensmitteltechnologie und der keramischen Industrie zahlreiche spezielle Trockner eingesetzt werden, auf die hier nicht eingegangen wird.

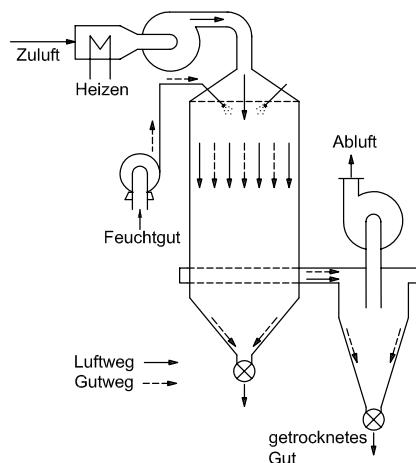


Abb. 9.1-10: Gleichstrom-Zerstäubungstrockner.

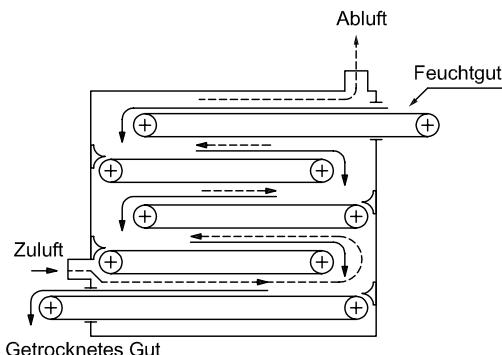


Abb. 9.1-11: Fünfbandtrockner.

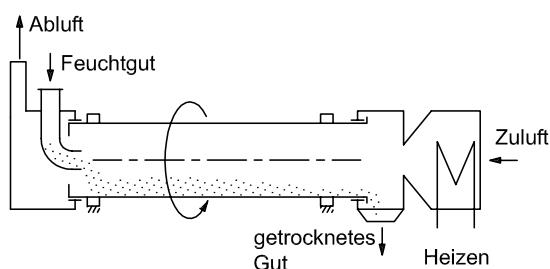


Abb. 9.1-12: Gegenstrom-Trommeltrockner.

9.2 Trocknungsgüter und Trocknungsmittel

Trocknungsgüter erfordern je nach Temperatur- und Sauerstoffempfindlichkeit häufig Trocknungsmittel mit bestimmten Eigenschaften.

9.2.1 Trocknungsgüter

Bei manchen Trocknungsgütern hängt der Gleichgewichtspartialdruck nur von der Temperatur ab und entspricht dem Dampfdruck der Gutsflüssigkeit. In diesem Falle handelt es sich um nichthygroskopische Güter. Derartige Trocknungsgüter lassen sich bis zur Gutsfeuchte $X = 0$ trocknen, sofern in der Umgebung die relative Sättigung kleiner als Eins ist. Nichthygroskopische Trocknungsgüter sind z. B. Schüttungen aus kompakten Materialien wie Sand und Glasperlen, welche keine Porosität besitzen.

Es gibt jedoch zahlreiche Trocknungsgüter, bei welchen der Gleichgewichtspartialdruck sowohl von der Temperatur als auch von der Beladung X des Gutes abhängt. Zu diesen hygroskopischen Gütern zählen z. B. Holz, Papier, Textilien, Ziegel, Leder und Lebensmittel aller Art. Im Gegensatz zur freien oder ungebundenen Feuchte in nichthygroskopischen Gütern ist hierbei die Feuchtigkeit durch Kräfte verschiedener Art an den Feststoff gebunden. Hierzu zählen Kapillar-, Sorptions- und Valenzkräfte (chemische Bindung). Im Falle einer chemischen Bindung spricht man auch von Chemisorption. Befindet sich ein zusammenhängender Film auf der äußeren Oberfläche eines Trocknungsgutes und ist dieser Film dem Trocknungsmittel unmittelbar ausgesetzt, spricht man von Haftflüssigkeit. An der Oberfläche der Haftflüssigkeit herrscht der zur jeweiligen Temperatur gehörige Sättigungsdampfdruck.

In vielen porösen Trocknungsgütern gibt es zahlreiche enge Poren, in denen sich Kapillarflüssigkeit befindet. Diese Flüssigkeit wird durch Kapillarkräfte an die Oberfläche des Gutes gefördert. Handelt es sich um weite Poren von mehr als etwa 1 µm, herrscht an der Flüssigkeitsoberfläche der Sättigungsdampfdruck, welcher nur von der Temperatur abhängt. In engen Poren dagegen bildet sich i. Allg. eine konkave Flüssigkeitsoberfläche aus, so dass der Dampfdruck entsprechend der Thomsonschen Formel (s. Kap. 1) vermindert ist. Besitzt ein Trocknungsgut so feine Poren, dass eine Dampfdruckabsenkung $p_r^0/p^0 < 1$ auftritt, wird es als hygroskopisch bezeichnet.

Die Quellflüssigkeit aufgrund einer meist kolloidalen Bindung löst ein Quellen, also eine Volumenvermehrung des Trocknungsgutes aus. Die Quellflüssigkeit ist somit Bestandteil der Gutsphase, wobei die begrenzenden Flächen (bei tierischen

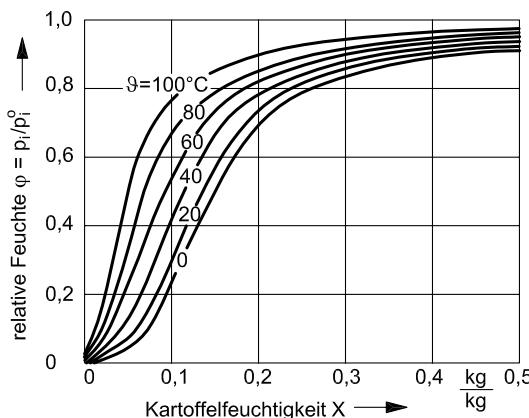


Abb. 9.2-1: Adsorptionsisothermen von Kartoffeln.

und pflanzlichen Produkten sind es die Zellwände) für die Flüssigkeit und den Dampf durchlässig sind.

Zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes stellt man zweckmäßig die relative Sättigung φ abhängig von der Gutsbeladung X mit der Temperatur als Parameter dar. In Abb. 9.2-1 sind einige Sorptionsisothermen für Kartoffeln (Görling 1956) gezeigt. Die Gutsfeuchte nimmt wie bei der Adsorption mit zunehmender relativer Sättigung φ und mit fallender Temperatur zu. In Abb. 9.2-2 sind Sorptionsisothermen für verschiedene Stoffe nach Kneule (Kneule 1975) dargestellt. Es gibt eine umfangreiche Literatur über Sorptionsisothermen (Kneule 1975, Krischer u. Kast 1978, Kneule 1964, Thurner u. Stietz 1984).

Zur mathematischen Beschreibung von Sorptionsisothermen eignen sich Beziehungen, welche im Kap. 1 vorgestellt wurden, also die Gleichungen nach Freundlich, Langmuir sowie Brunauer, Emmet und Teller.

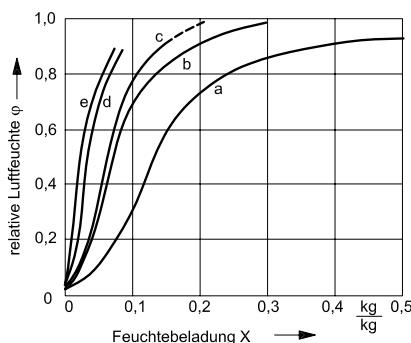


Abb. 9.2-2: Adsorptionsisothermen verschiedener Stoffe bei 20 °C; a Kartoffeln; b Rotbuchenholz; c Sulfatpapier; d 6-Polyamid; e Seife.

Die Phasenänderungswärme q , auch häufig Sorptionsenthalpie genannt, lässt sich in die Verdampfungsenthalpie Δh_{LG} und die Bindungsenthalpie Δh_B zerlegen, wie dies bereits in Kap. 1 gezeigt wurde.

Mit zunehmender relativer Sättigung und damit auch mit steigender Beladung nimmt die Bindungsenthalpie ab. In Abb. 9.2-3 ist das Verhältnis $q/\Delta h_{LG}$ (Görling 1956) aus der Sorptionsenthalpie zur Verdampfungsenthalpie von Kartoffeln abhängig von der Gutsbeladung dargestellt. Die Abb. 9.2-3 zeigt, dass oberhalb einer Gutsfeuchte von 0,2 die Sorptionsenthalpie nur wenig von der Verdampfungsenthalpie abweicht.

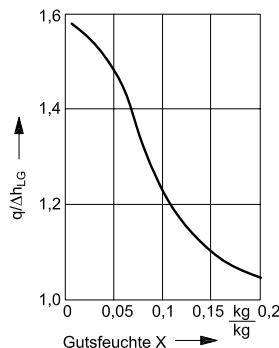


Abb. 9.2-3: Verhältnis der Sorptionsenthalpie zur Verdampfungsenthalpie der Kartoffel abhängig von der Gutsfeuchte.

Ähnlich wie beim Adsorptionsgleichgewicht tritt auch bei Trocknungsgütern eine Hysteresis der Gleichgewichtskurve auf. Bei Trocknungsvorgängen ist die Gleichgewichtskurve der Desorption maßgebend.

Im Verlauf der Trocknung stellt sich im Gut eine Feuchtigkeitsverteilung ein, welche eine Feuchtigkeitsbewegung zur Folge hat. Die Massenstromdichte dieses Feuchtigkeitstransportes lässt sich nach Krischer durch folgenden Ansatz beschreiben (Krischer u. Kast 1978, Krischer u. Sommer 1971, s. Kap. 8):

$$\dot{m} = -\kappa \cdot \rho_s \cdot \frac{dX}{ds}. \quad (9.2-1)$$

Hier ist die Größe κ der Feuchteleitkoeffizient mit der Dimension eines Diffusionskoeffizienten. Im Gegensatz zu diesem hängt der Feuchteleitkoeffizient jedoch erheblich von der Konzentration, hier der Gutsfeuchte selbst ab. Mit abnehmenden Feuchtegehalten nimmt auch die Größe κ immer kleinere Werte an.

Andererseits hängt der Feuchteleitkoeffizient von Stoffeigenschaften der Flüssigkeit sowie von der Porenradienverteilung ab. Für ein idealisiertes Modell sowie unter bestimmten Annahmen für die Zahl n der Kapillaren mit dem Radius r (Krischer u. Kast 1978) gilt:

$$\kappa = \frac{\sigma}{4 \cdot \eta} \cdot \frac{r_{min}}{r^4 \cdot \left(\frac{dn}{dr} \right)_r} \sim \frac{\sigma \cdot r'}{\eta}, \quad (9.2-2)$$

$\int r^4 \cdot \frac{dn}{dr} \cdot dr$

worin der Radius r_{max} derjenige der weitesten Pore ist, welche zum Feuchtegehalt im betrachteten Querschnitt beträgt. Der Radius r' stellt gemäß der letzten Gleichung eine Größe dar, die von der Porenradienverteilung abhängt.

Somit ist dieser Koeffizient der Oberflächenspannung σ direkt und der dynamischen Viskosität η der Flüssigkeit umgekehrt proportional. Je enger die Poren, um so kleiner ist der Koeffizient κ . In Abb. 9.2-4 ist der Verlauf des Feuchteleitkoeffizienten abhängig vom volumetrischen Feuchtigkeitsgehalt für verschiedene Stoffe dargestellt (Kneule 1975).

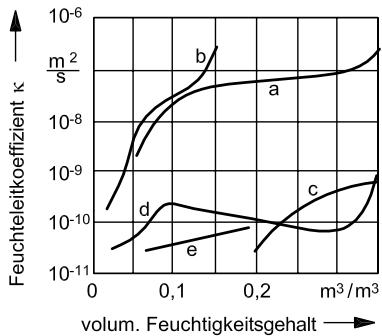


Abb. 9.2-4: Feuchteleitkoeffizient abhängig vom volumetrischen Feuchtigkeitsgehalt für verschiedene Stoffe a Ytong; b Dachziegel; c Kartoffelscheiben; d Buchenholz in radialem Richtung; e Teig.

Beim Trocknen als Desorptionsvorgang muss die Phasenänderungswärme q zugeführt werden, und zwar durch Wärmeleitung, durch Konvektion oder durch Strahlung. Zuweilen werden auch Kombinationen dieser Möglichkeiten benutzt. Bei der Wärmezufuhr durch Wärmeleitung spricht man auch von Kontakttrocknung. Das Gut ruht auf einer Heizfläche, oder es bewegt sich darüber. Die Wärmestromdichte wird entsprechend der Beziehung

$$\dot{q} = \lambda_{eff} \cdot \frac{\Delta\vartheta}{s} \quad (9.2-3)$$

durch die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} des feuchten Schüttgutes oder porigen Stoffes mit der Schichtdicke s bestimmt.

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben über den Wärmeleitkoeffizienten λ_{eff} von Trocknungsgütern (Krischer u. Kast 1978).

Will man derartige Koeffizienten allgemein beschreiben, unterscheidet man zweckmäßig zwischen zwei Grenzfällen, je nachdem, ob die Feststoffbrücken und Hohlräume in Richtung der Wärmestromdichte (s. Abb. 9.2-5 links) oder quer dazu (s. Abb. 9.2-5 Mitte) verlaufen (Krischer u. Kast 1978). Man denkt sich das Gut aus einem Teil a parallel liegender und einem Anteil $1 - a$ quer zur Wärmestromdichte verlaufender Schichten zusammengesetzt. Für den ersten Grenzfall ergibt sich folgende Wärmeleitfähigkeit, wenn die Größe ε_c , das relative Porenvolumen des Gutes darstellt (ε_d ist der Feststoffanteil):

$$\lambda_I = \varepsilon_c \cdot \lambda_G + \varepsilon_d \cdot \lambda_S, \quad (9.2-4)$$

während sich der zweite wie folgt beschreiben lässt:

$$\lambda_{II} = \frac{1}{\frac{\varepsilon_c}{\lambda_G} + \frac{\varepsilon_d}{\lambda_S}}. \quad (9.2-5)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit eines porigen Trocknungsgutes mit Wärmeleitbrücken in Richtung der Wärmestromdichte und quer dazu (Abb. 9.2-5 rechts) beträgt schließlich

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{\frac{1-a}{\lambda_I} + \frac{a}{\lambda_{II}}}. \quad (9.2-6)$$

Bezieht man die effektive Wärmeleitfähigkeit auf diejenige des Gases, so erhält man

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_G} = \frac{1}{\frac{1-a}{\lambda_I/\lambda_G} + \frac{a}{\lambda_{II}/\lambda_G}}. \quad (9.2-7)$$

Diese Gleichungen lassen sich auch auf ein Trocknungsgut anwenden, wenn die Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. In diesem Falle ist die Wärmeleitfähigkeit des Gases durch die der Flüssigkeit zu ersetzen.

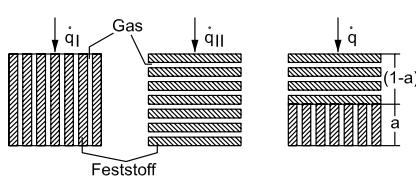


Abb. 9.2-5: Modell zur Erläuterung der Wärmeleitfähigkeit von porigen Trocknungsgütern.

9.2.2 Trocknungsmittel

Bei der Konvektionstrocknung werden als Trocknungsmittel i. Allg. erwärmte Luft und in Sonderfällen erwärmte Inertgase wie z. B. Stickstoff oder Kohlendioxid benutzt. Wenn Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder andere Verbrennungsprodukte nicht schädlich für das Trocknungsgut sind, kann vorteilhaft Rauchgas als Trocknungsmittel verwendet werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Taupunkt nicht unterschritten wird.

Das Trocknen mit reinem, überhitzten Wasserdampf hat den Vorteil, dass keine Luft erwärmt werden muss und damit Wärmeaustauscher entfallen. Beim Trocknen wasserfeuchter Güter erreicht der Dampfdruck den Sättigungsdruck, so dass die verdampfte Feuchtigkeit nicht aufgrund einer Diffusion durch die Poren dringt, sondern gemäß den Gesetzen der laminaren Strömung. Deshalb lassen sich die Trocknungszeiten verkürzen. Die Anwendung der Heißdampftrocknung setzt höhere Temperaturen bei Normaldruck und damit temperaturbeständige Trocknungsgüter voraus.

9.2.3 Trocknen durch Strahlung

Bei der Strahlungstrocknung lassen sich nur dann nennenswerte Wärmeströme übertragen, wenn die absolute Temperatur des Strahlers relativ hoch ist. Dies hängt mit den Gesetzen der Wärmeübertragung durch Strahlung zusammen. Ist ein Körper mit der Oberfläche A_1 und der Oberflächentemperatur T_1 ganz von einem zweiten Körper mit der Oberfläche A_2 und der Oberflächentemperatur T_2 umschlossen, so beträgt unter gewissen Voraussetzungen der Wärmestrom \dot{Q}_R durch Strahlung

$$\dot{Q}_R = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{A_1}{A_2} \cdot \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_s} \right)} \cdot A_1 \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]. \quad (9.2-8)$$

Hierin ist $C_s = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W}/(\text{K}^4 \text{m}^2)$ die Strahlungszahl des schwarzen Körpers. Die Strahlungszahlen C_1 und C_2 finden sich für viele Körper in der Literatur, z. B. (Krischer u. Kast 1978). Wegen der hohen Energiekosten ist die Strahlungstrocknung nur wirtschaftlich, wenn dünne Schichten an der Gutsüberfläche zu trocknen sind, so dass der überwiegende Teil des Gutes nicht aufgeheizt werden muss. Auf der anderen Seite können die Trocknungszeiten sehr kurz sein, wenn bei einem geeigneten Gut ein dafür passender Strahler ausgewählt wird.

9.3 Die einstufige Apparatur im Enthalpie-Beladungs-Diagramm

Wir stellen uns eine kleine wasserfeuchte Gutsoberfläche vor, welche von Luft mit der Temperatur ϑ_G überströmt wird. Das Gut möge an einer Stelle zu einem bestimmten Zeitpunkt die Oberflächentemperatur ϑ_O besitzen. Der übertragene Wärmestrom \dot{Q} beträgt dann

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (\vartheta_G - \vartheta_O). \quad (9.3-1)$$

Wir wollen zunächst die Frage beantworten, welche Oberflächentemperatur ϑ_O sich nach einer gewissen Zeit einstellt. Hierbei ist es zweckmäßig, zunächst nur eine sehr kleine Gutsoberfläche zu betrachten. Eine solche feuchte Oberfläche liegt z. B. beim Feuchtthermometer des Psychrometers nach Assmann vor (Abb. 9.3-1).

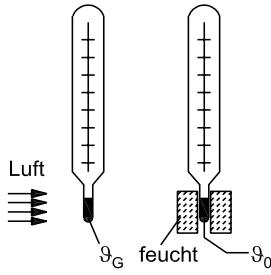


Abb. 9.3-1: Überströmen einer kleinen feuchten Gutsfläche beim Assmann-Psychrometer zur Messung der Beharrungstemperatur; bei Beharrung wird $\vartheta_O = \vartheta_B$.

Daneben ist das trockene Thermometer angeordnet, welches die Lufttemperatur ϑ_G misst. Überströmt eine große Luftmenge eine kleine feuchte Gutsoberfläche, ändert sich der Luftzustand kaum. Die feuchte Gutsoberfläche oder das feuchte Thermometer des Psychrometers nehmen nach kurzer Zeit die Beharrungstemperatur ϑ_B an, welche sich mit Hilfe der Überlegung berechnen lässt, dass der zugeführte Wärmestrom \dot{Q} den Massenstrom \dot{M} des Wassers verdunsten muss (Kneule 1975, Krischer u. Kast 1978, Schlünder 1975). Eine Energiebilanz liefert

$$\dot{Q} = \dot{M} \cdot r \quad (9.3-2)$$

oder mit den kinetischen Ansätzen für die Gasphase nach Kap. 3

$$\alpha \cdot A \cdot (\vartheta_G - \vartheta_B) = \dot{m} \cdot A \cdot r = \beta_h \cdot A \cdot \frac{r}{R \cdot T} \cdot (p_i^0 - p_i). \quad (9.3-3)$$

Die Temperaturdifferenz $\vartheta_G - \vartheta_B$ beträgt

$$\vartheta_G - \vartheta_B = \frac{\beta_h}{\alpha} \cdot \frac{r \cdot p_i^0}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{p_i}{p_i^0} \right) = \frac{\beta_h}{\alpha} \cdot \frac{r \cdot p_i^0}{R \cdot T} \cdot (1 - \varphi). \quad (9.3-4)$$

Wenn die Analogie zwischen Wärme- und Stoffaustausch erfüllt ist, hängt das Verhältnis β_h/α der Übergangskoeffizienten von der Lewis-Zahl $Le = a/D$ ab, s. Kap. 3. Damit ergibt sich folgende Beziehung für die Temperaturdifferenz:

$$\vartheta_G - \vartheta_B = \frac{p_i^0}{c_p \cdot \rho_G \cdot Le^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{(p_i)_m}{p} \right)} \cdot \frac{r}{R \cdot T} \cdot (1 - \varphi). \quad (9.3-5)$$

Hierin ist die Größe p_i^0 der Sättigungsdruck bei der Beharrungstemperatur ϑ_B . Der Exponent n bei der Prandtl- bzw. der Schmidt-Zahl von Gasen beträgt $1/3$ für den Fall einer turbulenten Strömung mit laminarer Grenzschicht. In Abb. 9.3-2 ist die sog. „psychrometrische Differenz“ $\vartheta_G - \vartheta_B = \vartheta_G - \vartheta_O$ abhängig von der Lufttemperatur ϑ_G mit der relativen Luftfeuchtigkeit φ als Parameter dargestellt. Beim Assmann-Psychrometer ist darauf zu achten, dass der Überzug des feuchten Thermometers reichlich mit sauberem Wasser gefüllt ist und die Luftgeschwindigkeit einen bestimmten Wert überschreitet. Hierfür sorgt ein kleines Gebläse am Kopf des Messgerätes. Das Psychrometer nach Assmann wird häufig benutzt, um die relative Luftfeuchtigkeit zu bestimmen.

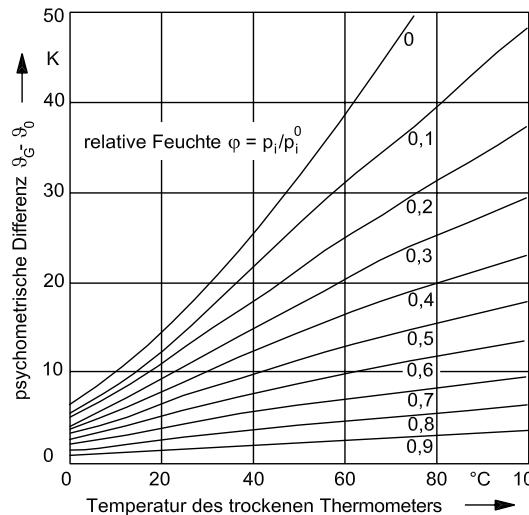


Abb. 9.3-2: Psychrometrische Differenz abhängig von der Temperatur des trockenen Thermometers mit der relativen Feuchte als Parameter.

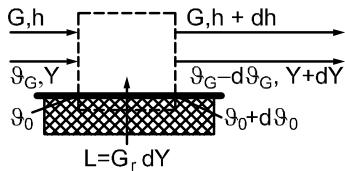


Abb. 9.3-3: Stoff- und Enthalpiebilanz eines Volumenelements.

Strömt nun Luft über eine ausgedehnte Gutoberfläche, herrscht an jeder Stelle eine andere Oberflächentemperatur. Wir wollen nun eine differentielle Gutslänge dz betrachten. Das Gas tritt in den Bilanzkreis nach Abb. 9.3-3 mit der Enthalpie h ein und mit der Enthalpie $h + dh$ aus. Die verdunstete Feuchtigkeitsmenge $G_r \cdot dY$ besitzt die Enthalpie $G_r \cdot dY \cdot c_L \cdot (\vartheta_O + d\vartheta_O/2)$. Eine Enthalpiebilanz liefert

$$G_r \cdot h + G_r \cdot dY \cdot c_L \cdot \left(\vartheta_O + \frac{d\vartheta_O}{2} \right) = G_r \cdot (h + dh) \quad (9.3-6)$$

oder unter Vernachlässigung des Produktes zweier Differentiale

$$\frac{dh}{dY} = c_L \cdot \vartheta_O = h_L. \quad (9.3-7)$$

Damit ist es möglich, die Richtung der Zustandsänderung der Luft in einem Enthalpie-Beladungsdiagramm für feuchte Luft anzugeben, s. Abb. 9.3-4.

Beim Überströmen der Gutoberfläche wird die Luft kälter und feuchter, wobei sich die Oberflächentemperatur ϑ_O des feuchten Gutes nur wenig ändert. Deshalb ist, streng genommen, die Kurve der Zustandsänderung der Luft eine gekrümmte

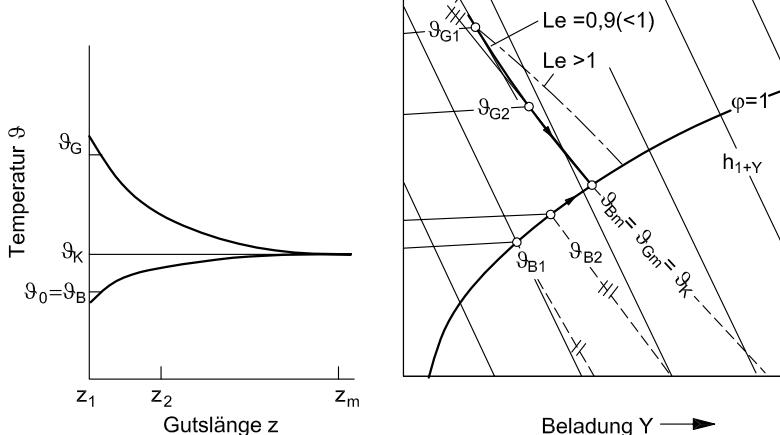


Abb. 9.3-4: Verlauf der Gas- und Gutztemperatur abhängig von der Gutslänge (links) und Darstellung im Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft.

Linie, welche man für praktische Rechnungen durch eine Gerade genügend genau beschreiben kann, s. Abb. 9.3-5. Die Art der Krümmung hängt davon ab, ob die Lewis-Zahl Le größer oder kleiner als Eins ist. Nach einem unendlich langen Weg erreichen Gas und Gut dieselbe Temperatur, die sog. Kühlgrenztemperatur ϑ_K . Das Gas ist dann bis in den Kern hinein gesättigt, d. h. es herrscht der bei der Kühlgrenztemperatur vorhandene Sättigungsdruck des Wassers überall im Gas. Das System ist im thermischen und stofflichen Gleichgewicht. Die Oberflächentemperatur lässt sich für praktische Rechnungen leicht dadurch finden, dass man die entsprechende Nebelisotherme durch den Luftzustandspunkt verlängert.

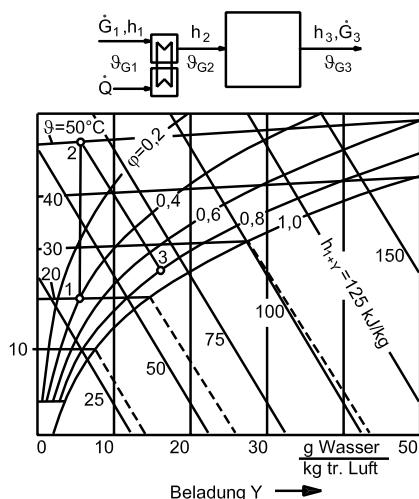


Abb. 9.3-5: Darstellung des Vorganges in einem einstufigen Trockner im Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft.

Ist die Oberflächentemperatur ϑ_O sehr klein, gilt angenähert

$$\frac{dh}{dY} \approx 0 \text{ oder } h \approx \text{const. .} \quad (9.3-8)$$

Dies bedeutet, dass dann die Kurve der Zustandsänderung der Luft angenähert einer Isenthalpen folgt. Dies hängt mit der Definition der Mischungsenthalpie zusammen und lässt sich dadurch erklären, dass der Enthalpieverlust der trockenen Luft wegen der Abkühlung ungefähr ausgeglichen wird durch die Zunahme der Enthalpie infolge eines vergrößerten Dampfgehaltes Y entsprechend der in Kap. 1 vorgestellten Beziehung

$$h = c_{pG_r} \cdot \vartheta + Y \cdot (r_0 + c_{pi} \cdot \vartheta) . \quad (9.3-9)$$

Wir wollen diese Ergebnisse nun auf einen einstufigen Trockner anwenden, wie er in Abb. 9.3-5 dargestellt ist. Dem in den Aufheizer einströmenden Gasstrom \dot{G}_1

wird der Wärmestrom \dot{Q} zugeführt. Hierbei wird das Gas von der Temperatur ϑ_{G_1} auf die Temperatur ϑ_{G_2} erwärmt, wobei sich die Enthalpie ebenfalls von h_1 auf h_2 erhöht. Diese Erwärmung stellt im Enthalpie-Konzentrations-Diagramm das senkrechte Geradenstück von 1 nach 2 dar; die Feuchtebeladung der Luft bleibt beim Erwärmen konstant. Strömt nun das Gas durch oder über das zu trocknende wasserfeuchte Gut, wird nach den vorher gemachten Ausführungen eine Linie konstanter Beharrungstemperatur durchlaufen. Diese Linie kann durch die Kühlgrenztemperatur angenähert werden, d. h. durch die durch den Punkt 2 verlängerte Nebelisotherme. Da die Nebelisotherme etwas flacher verläuft als die Isenthalpe, erhöht sich die Enthalpie der feuchten Luft geringfügig von h_2 auf h_3 . Die Enthalpie von 1 kg trockener Luft und Y kg Wasser setzt sich additiv aus der Luft- und aus der Wasserenthalpie zusammen. Der Summand der Luftenthalpie vermindert sich zwar dadurch, dass die Temperatur von ϑ_{G_2} auf ϑ_{G_3} sinkt, doch erhöht sich andererseits die Beladung vom Wert Y_2 auf Y_3 . Dies führt dazu, dass die Enthalpie angenähert konstant bleibt. Mit der Enthalpie-Differenz Δh von 1 nach 2 errechnet sich der Wärmebedarf dann zu

$$\dot{Q} = \Delta h \cdot \dot{G}_r. \quad (9.3-10)$$

Der Punkt 1 ist durch den Zustand der angesaugten Luft festgelegt. Die zulässige Erwärmung richtet sich häufig nach der Temperaturbeständigkeit des Gutes; der Punkt 3 der feuchten Luft ergibt sich aus Wirtschaftlichkeitsüberlegungen. Würde dieser Punkt auf der Sättigungslinie $\varphi = 1$ liegen, so wäre ein unendlich langer Trockner erforderlich. Denn sowohl das treibende Temperatur- wie auch das Partikeldruckgefälle vermindern sich immer mehr, um bei der relativen Sättigung von $\varphi = 1$ den Wert Null zu erreichen.

Schließlich ist in Abb. 9.3-6 ein Trockner mit Umluftbetrieb dargestellt. Die einzelnen Vorgänge lassen sich wiederum vorteilhaft im Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft verfolgen. Dem Trockner wird kontinuierlich der Gutsstrom mit der Eintrittstemperatur $\vartheta_{O\alpha}$ zugeführt und mit der Austrittstemperatur $\vartheta_{O\omega}$ abgezogen. Der umlaufende Gasstrom \dot{G}_M wandert durch den Trockner. Die Zustandsänderung ist als Gerade $M2$ im Enthalpie-Beladungs-Diagramm durch den Punkt M auf der verlängerten Nebelisotherme angegeben. Hier ist wiederum eine Sättigung der Luft von $\varphi = 0,8$ angenommen. Luft mit dem Zustandspunkt 2 wird mit Frischluft entsprechend dem Zustandspunkt 1 gemischt. Der Mischungspunkt M' muss auf der Verbindungsgeraden zwischen 1 und 2 liegen, wobei die Lage sich mit Hilfe der Mischungsregel berechnen lässt, s. Kap. 1. Dieses Gasgemisch mit dem Feuchtegehalt Y_m wird nun bei konstanter Beladung im Heizregister erwärmt. Dies entspricht einer Zustandsänderung von M' nach M .

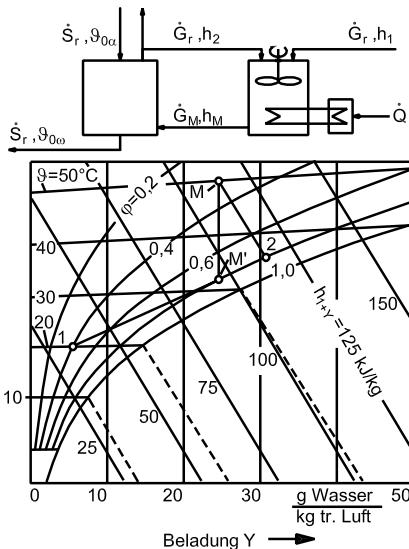


Abb. 9.3-6: Darstellung des Vorganges im einstufigen Trockner mit Umluftbetrieb im Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft.

Die pro kg zu entfernendes Wasser benötigte Wärme ist ein Maß für die Energiekosten des Trockners. Dem Gut soll insgesamt die Feuchtemenge \dot{L} entzogen werden:

$$\dot{L} = \dot{S}_r \cdot (X_\alpha - X_\omega) . \quad (9.3-11)$$

Diese Größe lässt sich mit Hilfe einer Stoff- und einer Enthalpiebilanz ermitteln. Für die aus dem Gut entfernte Feuchtemenge gilt:

$$\dot{L} = \dot{G}_r \cdot (Y_2 - Y_1) . \quad (9.3-12)$$

Eine Energiebilanz um den Trockner ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten bei vollkommener Trocknung des Gutes liefert folgende Beziehung:

$$\dot{G}_r \cdot h_1 + \dot{S}_r \cdot c_S \cdot \vartheta_{O\alpha} + \dot{L} \cdot c_L \cdot \vartheta_{O\alpha} + \dot{Q} = \dot{G}_r \cdot h_2 + \dot{S}_r \cdot c_S \cdot \vartheta_{O\omega} . \quad (9.3-13)$$

Durch eine Umstellung erhält man

$$\Delta h_L \equiv \frac{\dot{Q}}{\dot{L}} = \frac{\dot{G}_r}{\dot{L}} \cdot (h_2 - h_1) + \frac{\dot{S}_r}{\dot{L}} \cdot c_S \cdot (\vartheta_{O\omega} - \vartheta_{O\alpha}) - c_L \cdot \vartheta_{O\alpha} . \quad (9.3-14)$$

In vielen Fällen unterscheiden sich die Eintritts- und Austrittstemperatur des Gutes nicht wesentlich von der Kühlgrenztemperatur. Mit der Vereinfachung

$$\vartheta_{O\alpha} \approx \vartheta_{O\omega} \approx \vartheta_K \quad (9.3-15)$$

erhält man schließlich

$$\Delta h_L = \frac{h_2 - h_1}{Y_2 - Y_1} - c_L \cdot \vartheta_K . \quad (9.3-16)$$

Ein günstiger Energieverbrauch pro kg entferntes Wasser lässt sich dann erreichen, wenn die Gerade 12 eine möglichst kleine Steigung $dh/dY = (h_2 - h_1)/(Y_2 - Y_1)$ hat, also wenn die austretende Luft weitgehend gesättigt ist. Dies führt aber zu längeren Trocknern und damit zu höheren Investitionskosten. Auch in diesem Falle wird man die Apparatur und deren Betriebsparameter so wählen, dass die Gesamtkosten ein Minimum aufweisen.

9.4 Bilanzen einer mehrstufigen Apparatur

Zuweilen werden mehrere Trockner nacheinander von einem Trocknungsmittel durchströmt, welches jeweils nach Verlassen einer Stufe wieder aufgeheizt wird. Auf diese Weise lässt sich ein geringerer Wärmeverbrauch pro Masseneinheit entfernte Feuchtigkeit erzielen. In Abb. 9.4-1 sind ein dreistufiger Trockner und die entsprechenden Vorgänge in einem Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für feuchte Luft dargestellt. Von 1 nach 2 wird das Trocknungsmittel erwärmt und dann durch das feuchte Gut geleitet. Hierbei nimmt die Temperatur des Gases ab und die Feuchtigkeit zu, wobei sich die Enthalpie des Gases geringfügig erhöht.

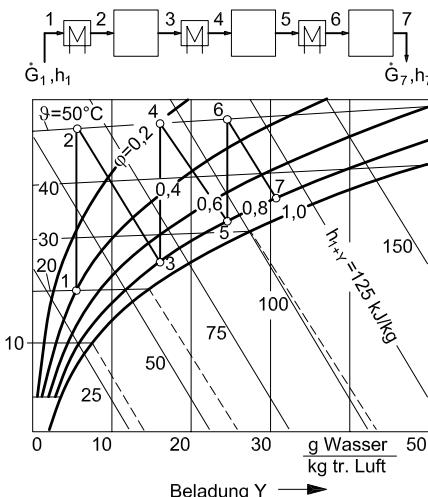


Abb. 9.4-1: Darstellung des Vorganges eines dreistufigen Trockners im Enthalpie-Beladungs-Diagramm für feuchte Luft.

Gemäß der Linie $\overline{23}$ durchläuft das Trocknungsmittel eine Linie gleicher Beharrungstemperatur. Im zweiten Wärmeaustauscher wird das Trocknungsmittel wiederum erwärmt, und zwar hier auf dieselbe Temperatur wie im ersten Aufheizer. Dies kann z. B. mit Rücksicht auf die Temperaturempfindlichkeit des Gutes erforderlich sein. Der Aufheizvorgang wird durch die Gerade $\overline{34}$ dargestellt, während die Kurve 45 wiederum eine Linie konstanter Beharrungstemperatur repräsentiert. Schließlich tritt das Trocknungsmittel mit der Feuchtebeladung Y_7 aus.

Neben der Reihenschaltung werden Trockner häufig so betrieben, dass sich Trocknungsgut und Trocknungsmittel im Gegenstrom oder im Gleichstrom bewegen. In Abb. 9.4-2 sind der Verlauf von Temperatur und Feuchtegehalt für einen überströmten Bandtrockner sowie einen durchströmten Trommeltrockner angegeben.

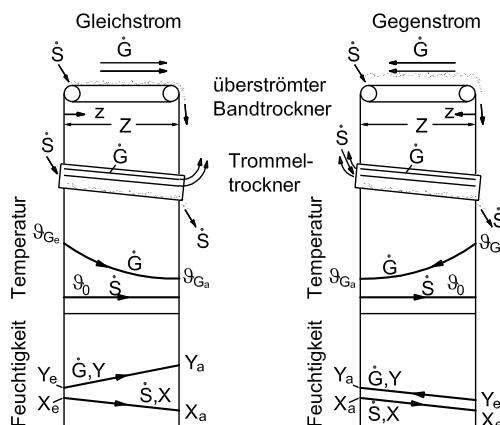


Abb. 9.4-2: Im Gleich- bzw. Gegenstrom betriebener Band- oder Trommeltrockner und Darstellung der Temperatur und der Feuchtigkeit abhängig von der Apparatlänge.

Die linke Bildhälfte behandelt den Fall des Gleichstromes, während rechts die Verhältnisse beim Gegenstrom dargestellt sind. Die Ortskoordinate z wird dabei in Richtung des Trocknungsmittels gewählt. Die Gastemperatur nimmt jeweils ab, während die Gutstemperatur entsprechend der Beharrungstemperatur angenähert konstant bleibt. Die Gasfeuchte steigt an, und die Gutsfeuchte nimmt ab. Der Unterschied der beiden Feuchten ist beim Gegenstrom etwa konstant, während beim Gleichstrom sich dieser in Richtung von Gas und Gut vergrößert.

Wird ein Stromtrockner im Gegenstrom betrieben, fällt das zu trocknende Gut durch das aufsteigende heiße Gas. Beim Gleichstrom wird das Gut pneumatisch gefördert. Eine Feuchtebilanz um den ganzen Apparat liefert folgende Beziehung:

$$\pm \dot{S}_r \cdot (X_a - X_e) = \dot{G}_r \cdot (Y_a - Y_e). \quad (9.4-1)$$

Im Falle des Gegenstromes ist das Pluszeichen gültig, während beim Gleichstrom das Minuszeichen gilt, vgl. z. B. Gegenstromadsorber, s. Kap. 8.

9.5 Strömungs- und wärmetechnische Auslegung

In einem Konvektionstrockner strömt das Trocknungsmittel, also i. Allg. erwärmte Luft entweder um das zu trocknende Gut oder im Falle von feuchten Schüttgütern auch durch das Trocknungsgut. Beim Überströmen eines Gutes und Durchströmen des Trocknungsmittels durch einen Kanal lässt sich der Druckverlust mit den in Kap. 2 dargestellten Methoden berechnen. Die gewählte Geschwindigkeit richtet sich einmal nach dem gewünschten Wärmeübergangskoeffizienten und zum anderen nach dem zulässigen Druckverlust.

Wird ein Schüttgut von oben nach unten oder von unten nach oben durchströmt, so liegt ein Festbett vor, solange bei der Aufwärtsströmung die Leerrohrgeschwindigkeit kleiner als die Lockerungsgeschwindigkeit ist (s. Kap. 2). Druckverlust und Wärmeübergangskoeffizienten zwischen dem Trocknungsmittel und den Partikeln lassen sich nach den in Kap. 2 und 3 vorgestellten Methoden abschätzen. Strebt man ein Fließbett an, so muss die Lockerungsgeschwindigkeit überschritten werden. Die Abb. 2.6-7 gestattet, das Austragen von feinem Gut zu ermitteln. Dieses Diagramm kann auch grundsätzlich benutzt werden, um die günstigsten Betriebsgeschwindigkeiten in einem Stromtrockner nach Abb. 9.1-9 abzuschätzen. Zur genaueren Auslegung derartiger Apparate muss auf die Literatur verwiesen werden (Krischer u. Kast 1978, Brink 1975, Kröll 1955, Schlünder 1976, Gnielinski et al. 1993).

Soll feuchtes Schüttgut in einem Festbett getrocknet werden und wird dieses von unten nach oben von einem Trocknungsmittel durchströmt, so liegt i. Allg. zunächst überall im Bett der erste Trocknungsabschnitt vor. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit tritt bei den Partikeln in der untersten Lage der zweite Trocknungsabschnitt auf. Nach und nach gelangen die darüber befindlichen Lagen in den zweiten Trocknungsabschnitt, der schließlich überall im Festbett vorliegt. Der Verlauf der Gutsfeuchte abhängig von der Zeit und vom Ort lässt sich aufgrund der hier vorgestellten Methoden ermitteln, wenn man abschnittsweise vorgeht, s. (Kneule 1975, Krischer u. Kast 1978, Schlünder 1976, van Meel 1958).

9.6 Trocknungsverlauf

Zur Trocknung oder Desorption der Flüssigkeit ist erforderlich, dass der Partialdruck des zu entfernenden Stoffes in der Umgebung des Trocknungsgutes kleiner ist als der Gleichgewichtsdruck p_i^* an der Gutsüberfläche: $p_i < p_i^*$. Hierzu wird das Gut erwärmt, und zwar bei der Kontakttrocknung durch Kontakt mit einer heißen Fläche, während bei der Konvektionstrocknung ein heißes Hilfsgas (häufig Luft) das Gut über- oder durchströmt. Im Allgemeinen besteht eine Trocknungsaufgabe darin, eine Gutsmasse S von der Anfangsfeuchte X_α auf eine gewünschte Endfeuchte X_ω zu trocknen und dabei die Flüssigkeits- oder Feuchtemenge $S_r \cdot (X_\alpha - X_\omega)$ zu entfernen. Hierzu ist die Trocknungszeit τ erforderlich.

Abb. 9.6-1 links oben zeigt den Verlauf der Gutsfeuchte X abhängig von der Zeit t . Häufig verringert sich die Gutsfeuchte zunächst linear mit der Zeit, um dann von einer bestimmten kritischen Gutsfeuchte an schwächer abzunehmen. Dies hängt damit zusammen, dass zunächst alle Kapillaren des zu trocknenden Gutes bis zur Gutsüberfläche gefüllt sind, so dass die Oberflächenverdunstung oder allgemein die Intensität des Wärme- und Stoffüberganges zwischen dem Trocknungsmittel und der Oberfläche des Gutes den Trocknungsverlauf bestimmen. Dieser Bereich wird als I. Trocknungsabschnitt bezeichnet. Nach Unterschreiten der kritischen Gutsfeuchte wird der Trocknungsverlauf auch durch die Vorgänge im Inneren des Gutes bestimmt und hängt dann zusätzlich von bestimmten Gutseigenschaften (Wärme- sowie Feuchteleitfähigkeit, Dampfdurchlässigkeit) ab.

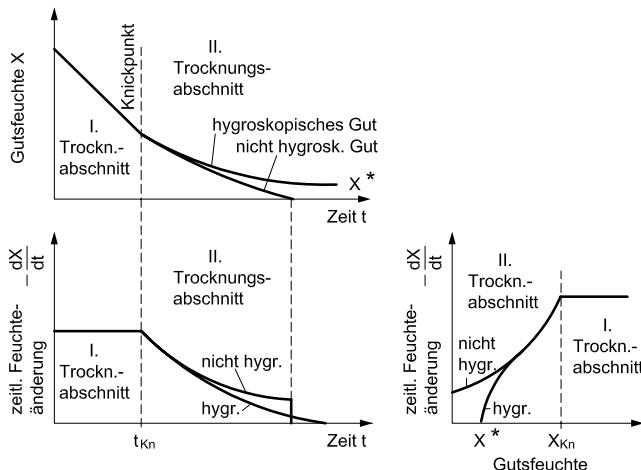


Abb. 9.6-1: Gutsfeuchte abhängig von der Zeit (oben); zeitliche Feuchteänderung abhängig von der Zeit (links unten) und abhängig von der Gutsfeuchte (rechts unten) (Erläuterung des I. und II. Trocknungsabschnittes).

Die Massenstromdichte \dot{m} an der Oberfläche eines zu trocknenden Gutes wird Trocknungsgeschwindigkeit genannt. Eine Feuchtebilanz eines Gutes mit der überströmten Oberfläche A und der Schichtdicke s liefert

$$-A \cdot s \cdot \rho_s \cdot dX = \dot{m} \cdot A \cdot dt \quad (9.6-1)$$

oder

$$\dot{m} = -s \cdot \rho_s \cdot \frac{dX}{dt}. \quad (9.6-2)$$

Die Trocknungsgeschwindigkeit ist dem Differentialquotienten $-dX/dt$ der Gutsfeuchte nach der Zeit proportional. Die Abb. 9.6-1 zeigt links unten die zeitliche Feuchteänderung abhängig von der Zeit t , während in diesem Bild rechts diese Größe abhängig von der Gutsfeuchte dargestellt ist. Im I. Trocknungsabschnitt ist die Trocknungsgeschwindigkeit konstant. Der Bereich abnehmender Trocknungsgeschwindigkeit wird II. Trocknungsabschnitt genannt.

9.6.1 I. Trocknungsabschnitt

Im I. Trocknungsabschnitt wirkt die feuchte Gutsoberfläche mit der Temperatur ϑ_O wie eine Flüssigkeitsoberfläche. Der übertragene Wärmestrom \dot{Q} dient dazu, den Massenstrom \dot{M} der zu entfernenden Flüssigkeit zu verdunsten. Es gilt für eine bestimmte Stelle mit der Gastemperatur ϑ_G :

$$\dot{Q} = A \cdot \dot{q} = \alpha \cdot A \cdot (\vartheta_G - \vartheta_O) = \dot{m} \cdot A \cdot r \quad (9.6-3)$$

oder

$$\dot{q} = \dot{m} \cdot r. \quad (9.6-4)$$

Die Wärmestromdichte ist gleich der Massenstromdichte multipliziert mit der Verdampfungswärme.

Die Berechnung von Trocknern im I. Trocknungsabschnitt ist relativ einfach, weil Vorgänge im Inneren des Gutes außer Betracht bleiben können. Die Gastemperatur nimmt in Strömungsrichtung z ab, während die Gasfeuchte Y zunimmt, s. Abb. 9.4-2. Die Gutsfeuchte verringert sich in Transportrichtung, während die Gutsoberflächentemperatur ϑ_O angenähert konstant bleibt. Der im differentiellen Trocknervolumen $f \cdot dz$ übertragene Wärmestrom $d\dot{Q}$ beträgt, wenn die Trocknerlänge oder -höhe z in Richtung des Gases gezählt wird,

$$d\dot{Q} = \alpha \cdot (\vartheta_G - \vartheta_O) \cdot dA = -\dot{G} \cdot c_p \cdot d\vartheta_G \quad (9.6-5)$$

oder unter Berücksichtigung von $dA = a \cdot f \cdot dz$ dann

$$-\frac{d\vartheta_G}{\vartheta_G - \vartheta_O} = \frac{\alpha \cdot a \cdot f \cdot dz}{\dot{G} \cdot c_p}. \quad (9.6-6)$$

Nach Integration erhält man (siehe Abb. 9.4-2)

$$Z = \underbrace{\int_0^z dz}_{\begin{array}{l} \text{Länge oder} \\ \text{Höhe} \end{array}} = - \underbrace{\int_{\vartheta_{Ge}}^{\vartheta_{Ga}} \frac{d\vartheta_G}{\vartheta_G - \vartheta_O}}_{\begin{array}{l} \text{Zahl der Übergangs-} \\ \text{einheiten } N_{\vartheta} \end{array}} \cdot \underbrace{\frac{\dot{G} \cdot c_p}{\alpha \cdot a \cdot f}}_{\begin{array}{l} \text{Höhe einer Übergangs-} \\ \text{einheit } H_{\vartheta} \end{array}}. \quad (9.6-7)$$

Analog zur Stoffübertragung ist die Apparatellänge gleich der Zahl der Übergangseinheiten N_{ϑ} multipliziert mit der Höhe einer Übergangseinheit H_{ϑ} . Der Temperaturverlauf des Gases im Trockner ergibt sich, wenn ϑ_O konstant ist, zu

$$\vartheta_G(z) - \vartheta_O = (\vartheta_{Ge} - \vartheta_O) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot a \cdot z \cdot f}{\dot{G} \cdot c_p}\right). \quad (9.6-8)$$

Im ganzen Trockner mit der Gesamtlänge Z wird der Wärmestrom \dot{Q} übertragen (s. auch Kap. 3).

$$\dot{Q} = \dot{G} \cdot c_p \cdot (\vartheta_{Ge} - \vartheta_{Ga}) = \alpha \cdot a \cdot f \cdot Z \cdot \frac{\vartheta_{Ge} - \vartheta_{Ga}}{\ln \frac{\vartheta_{Ge} - \vartheta_O}{\vartheta_{Ga} - \vartheta_O}} = \alpha \cdot a \cdot f \cdot Z \cdot (\Delta\vartheta)_m \quad (9.6-9)$$

Die örtliche Trocknungsgeschwindigkeit $\dot{m}_I(z)$ im I. Trocknungsabschnitt ergibt sich zu

$$\dot{m}_I(z) = \frac{\alpha}{r} \cdot (\vartheta_G(z) - \vartheta_O) = \frac{\alpha}{r} \cdot (\vartheta_{Ge} - \vartheta_O) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot a \cdot z \cdot f}{\dot{G} \cdot c_p}\right). \quad (9.6-10)$$

Die mittlere Trocknungsgeschwindigkeit $\bar{\dot{m}}_I$ im I. Trocknungsabschnitt beträgt schließlich

$$\bar{\dot{m}}_I = \frac{\alpha}{r} \cdot (\Delta\vartheta)_m. \quad (9.6-11)$$

Die Änderung des Luftzustandes kann mit Hilfe eines Enthalpie-Konzentrations-Diagramms auf der Verlängerung der entsprechenden Nebelisothermen verfolgt

werden und damit auch die Zunahme der Gasfeuchte abhängig von der Gastemperatur. Die Abnahme der Gutsfeuchte ergibt sich aus einer Stoffbilanz zu

$$-S_r \cdot dX = G_r \cdot dY \quad (9.6-12)$$

oder in Differenzenform

$$\Delta X = \frac{G_r \cdot \Delta Y}{S_r}. \quad (9.6-13)$$

Mit dem Massenstrom \dot{G}_r des Gases besteht folgender Zusammenhang zwischen der Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m} und der Änderung der Gasbeladung:

$$\dot{m} = -s \cdot \rho_S \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{d(G_r \cdot Y)}{dt} \cdot \frac{1}{A}. \quad (9.6-14)$$

Unter Trocknungszeit τ wird bei einem diskontinuierlich betriebenen Trockner die Zeit verstanden, welche erforderlich ist, um das Gut von der Anfangsfeuchte X_α auf die Endfeuchte X_ω zu trocknen. Ausgehend von den vorgestellten Gleichungen erhält man hierfür

$$\tau = \int_0^{\tau} dt = - \int_{X_\alpha}^{X_\omega} \frac{s \cdot \rho_S}{\dot{m}} \cdot dX. \quad (9.6-15)$$

Da die örtlich gemittelte Trocknungsgeschwindigkeit $\bar{m} = \dot{m}_I$ im I. Trocknungsabschnitt zeitlich konstant ist, erhält man schließlich für die einseitig überströmte Platte

$$\tau = \frac{s \cdot \rho_S}{\bar{m}_I} \cdot (X_\alpha - X_\omega) = \frac{s \cdot \rho_S \cdot r \cdot (X_\alpha - X_\omega)}{\alpha \cdot (\Delta \vartheta)_m} = \frac{\rho_S \cdot r \cdot (X_\alpha - X_\omega)}{\alpha \cdot a \cdot (\Delta \vartheta)_m}. \quad (9.6-16)$$

Hiernach ist die Trocknungszeit um so kürzer, je größer der Wärmeübergangskoeffizient α und die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz sind. Kurze Trocknungszeiten lassen sich dann erzielen, wenn die Schichtdicke s des Gutes klein oder dessen volumenbezogene Oberfläche a groß sind. Abb. 9.6-2 zeigt, wie sich die Schichtdicke s oder der Reziprokwert der Größe a und damit die Trocknungszeiten verschieden geometrisch geformter Güter unterscheiden. Günstig sind somit sehr kleine Kugeln.

Handelt es sich um einen kontinuierlich betriebenen Trockner, gilt die Gleichung für die Trocknungszeit weiterhin, wenn statt der Gutsfeuchtedifferenz $X_\alpha - X_\omega$ die Differenz $X_e - X_\alpha$, bzw. $X_\alpha - X_e$, eingesetzt wird. Die Trocknungszeit ist dann

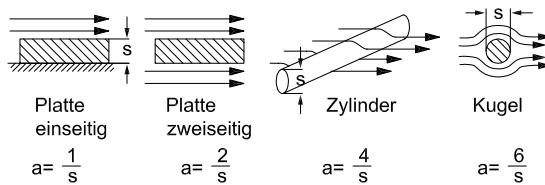


Abb. 9.6-2: Verschiedene Geometrien über- oder umströmter Körper mit der kennzeichnenden Gutsdicke s .

gleich der Verweilzeit des Gutes, welche man erhält, wenn die Trockenlänge oder -höhe Z durch die Transportgeschwindigkeit des Gutes geteilt wird.

9.6.2 Der Knickpunkt

Bei abnehmender Gutsfeuchte sind von einem bestimmten Wert X_{Kn} an die größten Kapillaren nicht mehr ganz gefüllt, so dass die Trocknungsgeschwindigkeit abnimmt. Je größer die Trocknungsgeschwindigkeit und je größer die Gutsdicke s , um so größer ist die Knickpunktsfeuchte X_{Kn} für ein bestimmtes Gut, s. Abb. 9.6-3. Stellt man die Größe $\dot{m} \cdot s$ abhängig von der Gutsfeuchte X dar, so fallen die Knickpunkte auf eine charakteristische Kurve, die sogenannte Knickpunktskurve. Je größer der mittlere Kapillardurchmesser, um so größer ist die Knickpunktsfeuchte. Dimensionsanalytische Überlegungen zeigen weiterhin (Kneule 1975), dass die Knickpunktsfeuchte X_{Kn} mit der dimensionslosen Gruppe $\dot{m} \cdot \eta_L / (\rho_L \cdot \sigma)$ ansteigt.

Trotz dieser Aussagen ist es heute nicht möglich, die Knickpunktsfeuchte vorauszuberechnen, so dass sie experimentell bestimmt werden muss.

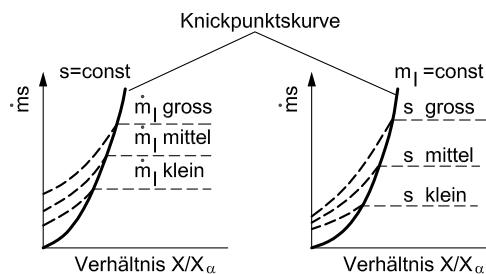


Abb. 9.6-3: Produkt aus Trocknungsgeschwindigkeit und Gutsdicke abhängig von der bezogenen Gutsfeuchte; links: Verschiedene Anfangstrocknungsgeschwindigkeiten bei konstantem s ; rechts: Unterschiedliche Gutsdicken s bei konstanter Trocknungsgeschwindigkeit am Anfang.

9.6.3 II. Trocknungsabschnitt

Bei der Behandlung des II. Trocknungsabschnittes ist es notwendig, zwischen nicht-hygrokopischen und hygrokopischen Gütern zu unterscheiden. Bei nicht-hygrokopischen Gütern ist die Feuchtigkeit nicht sorptiv gebunden. Bei den hygrokopischen Gütern hingegen liegt stets ein Teil der Feuchtigkeit als adsorptiv gebundene Kapillar- oder Haftflüssigkeit oder als Quellflüssigkeit vor. In diesem Falle lässt sich nur die Gleichgewichtsfeuchte X^* erreichen, welche zu dem jeweiligen Luftzustand gehört.

Nichthygrokopisches Gut

In Abb. 9.6-4 ist die Trocknungsgeschwindigkeit abhängig von der Gutsfeuchte für ein nicht hygrokopisches Gut dargestellt. Nach Unterschreiten der Knickpunktsfeuchte nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit ab, um bei der Gutsfeuchte $X = 0$ die Endtrocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_∞ zu erreichen. Der Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit im II. Trocknungsabschnitt ist allgemein nicht vorausberechenbar, doch lassen sich einige Angaben über die Endtrocknungsgeschwindigkeit machen. Gemäß Abb. 9.6-5 besteht das Gut aus unterschiedlich weiten Poren.

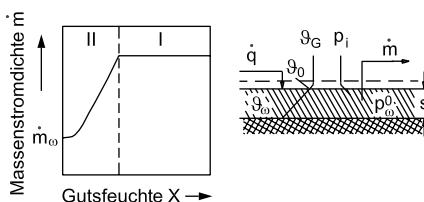


Abb. 9.6-4: Massenstromdichte abhängig von der Gutsfeuchte für ein nichthygrokopisches Gut.

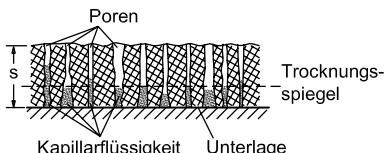


Abb. 9.6-5: Gut im II. Trocknungsabschnitt mit Angabe des Trocknungsspiegels.

Der Flüssigkeitsstand in den einzelnen Kapillaren sinkt im II. Trocknungsabschnitt kontinuierlich ab. Man spricht vom Absenken des Trocknungsspiegels. Am Ende des Trocknungsvorganges wird die Gutsfeuchte $X = 0$ erreicht. Der Trocknungsspiegel hat sich dann um den Betrag der Gutsdicke s abgesenkt. Der an der Gutsoberfläche einwirkenden Wärmestromdichte entspricht eine aus dem Gut entweichende Massenstromdichte. Der Wärmestrom muss aufgrund eines Wärmeübergangs an der Oberfläche und der Wärmeleitung im trockenen Gut zugeführt werden. Beträgt die Temperatur im Trocknungsspiegel gegen Ende des Trocknungsvorganges ϑ_∞ , so gilt

$$\alpha \cdot (\vartheta_G - \vartheta_{O\omega}) = \frac{\lambda}{s} \cdot (\vartheta_{O\omega} - \vartheta_\omega). \quad (9.6-17)$$

Unter Berücksichtigung der vorgestellten Gleichungen für die Massenstromdichte ergibt sich damit für die Endtrocknungsgeschwindigkeit

$$\dot{m}_\omega = \frac{\lambda}{r \cdot s} \cdot \left(\frac{\vartheta_G - \vartheta_\omega}{1 + \frac{\lambda}{\alpha \cdot s}} \right). \quad (9.6-18)$$

Hierin ist die Größe λ die Wärmeleitfähigkeit des getrockneten Gutes. Andererseits muss diese Stoffstromdichte aufgrund einer Partialdruckdifferenz der übergehenden Komponente transportiert werden. Hierfür erhält man

$$\dot{m}_\omega = \beta_{ges} \cdot \left(\frac{p_\omega^0 - p_i}{R \cdot T} \right). \quad (9.6-19)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient β_{ges} setzt sich aus dem Stoffübergangskoeffizienten β_h an der Gutoberfläche und der Diffusion durch die Gutsschicht zusammen:

$$\frac{1}{\beta_{ges}} = \frac{1}{\beta_h} + \frac{s}{D_G} \cdot \mu_p \cdot \left(1 - \frac{(p_i)_m}{p} \right). \quad (9.6-20)$$

Hierin ist D_G der Diffusionskoeffizient des übergehenden Stoffes im Gas und μ_p eine Diffusionswiderstandszahl, welche angibt, um wie viel mal kleiner die Diffusion durch das poröse Gut als durch das Gas ist, vergl. Kap. 8. Unter Berücksichtigung der Gleichung für \dot{m}_ω erhält man schließlich für die Endtrocknungsgeschwindigkeit

$$\dot{m}_\omega = \frac{1}{\frac{1}{\beta_h} + \frac{s}{D_G} \cdot \mu_p \cdot \left(1 - \frac{(p_i)_m}{p} \right)} \cdot \frac{p_\omega^0 - p_i}{R \cdot T}. \quad (9.6-21)$$

Die Gl. (9.6-18) enthält als Unbekannte die Endtemperatur ϑ_ω , zu welcher der in Gl. (9.6-21) enthaltene Sättigungsdruck p_ω^0 gehört. Beide Größen sind über die Dampfdruckgleichung miteinander verknüpft. Durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen lässt sich die Endtrocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_ω ermitteln.

Es zeigt sich, dass die Größe \dot{m}_ω von zahlreichen Faktoren abhängt. So spielen einmal die Einflussgrößen außerhalb des Gutes eine Rolle. Hierzu zählen der Wärme- und der Stoffübergangskoeffizient, welche von der Strömungsgeschwindigkeit, der Strömungsart sowie den Stoffeigenschaften des Gases abhängen. Wei-

terhin sind die Gastemperatur und die relative Gasfeuchtigkeit von Einfluss. Schließlich hängt die Endtrocknungsgeschwindigkeit von der Gutsschichtdicke sowie von bestimmten Gutseigenschaften ab. Hierzu zählen die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung sowie die Diffusionswiderstandszahl. Hohe Endtrocknungsgeschwindigkeiten lassen sich erzielen, wenn hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Trocknungsmittels und kleine Gutsdicken gewählt werden.

Hygrokopisches Gut

Bei einem hygrokopischen Gut lässt sich nur die Gleichgewichtsfeuchte X^* erreichen, welche von der relativen Sättigung abhängt. Gemäß Abb. 9.6-6 wird die Trocknungsgeschwindigkeit oder die Massenstromdichte immer kleiner und strebt dem Wert Null zu. Die Trocknungsgeschwindigkeit sinkt mit abnehmender Gutsfeuchte. Diese Abnahme wird verstärkt, sobald ein hygrokopisches Verhalten des Gutes vorliegt. Dies trifft dann zu, wenn an der feuchtesten Stelle des Gutes der größtmögliche hygrokopische Flüssigkeitsinhalt erreicht wird, der zu einer relativen Gasfeuchtigkeit von $\varphi = 1$ gehört. Dieser Bereich der Trocknungsgeschwindigkeit wird von manchen Autoren auch als III. Trocknungsabschnitt bezeichnet (Krischer u. Kast 1978). Der Trocknungsverlauf wird dann vor allem durch instationäre Diffusionsvorgänge in der Gutsphase bestimmt. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist häufig so klein, dass Wärmetransportvorgänge nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Feuchtigkeit wird aufgrund instationärer Diffusion durch das Gut geleitet. Als treibendes Potentialgefälle tritt die Differenz aus der Gutsfeuchte X und der Gleichgewichtsfeuchte X^* auf. Somit lassen sich die Vorgänge durch die partielle Differentialgleichung der instationären Diffusion beschreiben (vergl. Kap. 8):

$$\frac{\partial(X-X^*)}{\partial t} = D_{eff} \cdot \frac{\partial^2(X-X^*)}{\partial y^2}. \quad (9.6-22)$$

Hierin ist D_{eff} ein effektiver Diffusionskoeffizient im Inneren des Gutes, welcher vom Gut abhängt und experimentell bestimmt werden muss. Lösungen dieser Differentialgleichung wurden in Kap. 8 mitgeteilt. Für sehr lange Kontaktzeiten bei

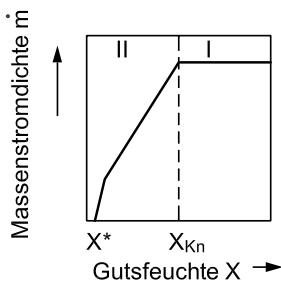


Abb. 9.6-6: Massenstromdichte abhängig von der Gutsfeuchte für ein hygrokopisches Gut.

zweiseitiger Trocknung beträgt die mittlere Beladung \bar{X} , wenn zu Beginn überall im Gut die gleiche Feuchtigkeitsbeladung X_α vorliegt:

$$\frac{\bar{X} - X^*}{X_\alpha - X^*} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-D_{eff} \cdot \tau \cdot \left(\frac{\pi}{s}\right)^2\right). \quad (9.6-23)$$

Somit erhält man für die Trocknungszeit, wenn ein Gut von der Anfangsfeuchte X_α auf die Endfeuchte X_ω getrocknet werden soll:

$$\tau \approx \left(\frac{s}{\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{D_{eff}} \cdot \ln \frac{X_\alpha - X^*}{X_\omega - X^*}. \quad (9.6-24)$$

Durch Differenzieren der Gl. (9.6-23) nach der Zeit kann man zeigen, dass die Massenstromdichte (mit $X = \bar{X}$)

$$\dot{m} \equiv -\rho_S \cdot s \cdot \frac{dX}{dt} = \pi^2 \cdot \rho_S \cdot \frac{D_{eff}}{s} \cdot (X - X^*) \quad (9.6-25)$$

beträgt. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist damit der treibenden Beladungsdifferenz direkt und der Gutsschichtdicke s umgekehrt proportional. Auch in diesem Falle ist es vorteilhaft, kleine Gutsschichtdicken zu verwenden. Die Trocknungszeit für den ganzen II. Trocknungsabschnitt eines hygrokopischen Gutes ist berechenbar, wenn der Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit abhängig von der Gutsfeuchte, also die sogenannte Trocknungsverlaufskurve, bekannt ist. Da das Produkt $\dot{m} \cdot s$ aus Trocknungsgeschwindigkeit und Gutsdicke in kleineren Grenzen schwankt als die Trocknungsgeschwindigkeit selbst, wird vielfach die Größe $\dot{m} \cdot s$ abhängig von der Differenz $X - X^*$ dargestellt, s. Abb. 9.6-7. Somit erhält man für die Trocknungszeit

$$\tau = -s^2 \cdot \rho_S \cdot \int_{X_\alpha - X^*}^{X_\omega - X^*} \frac{d(X - X^*)}{\dot{m} \cdot s}. \quad (9.6-26)$$

Gemäß Abb. 9.6-7 ist die Trocknungszeit proportional der Fläche unter der Kurve des Reziprokwertes von $\dot{m} \cdot s$ abhängig von der Gutsfeuchtedifferenz $X - X^*$. Die Trocknungszeit lässt sich dann durch graphische Integration bestimmen.

Es ist üblich, die Trocknungsverlaufskurve in Form normierter Koordinaten darzustellen. Hierbei wird die Trocknungsgeschwindigkeit auf den Wert im I. Trocknungsabschnitt bezogen \dot{m}/\dot{m}_I .

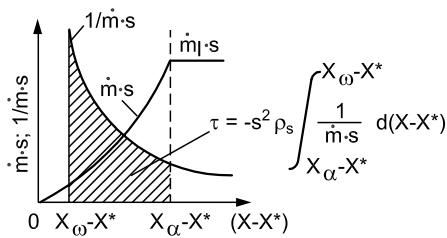


Abb. 9.6-7: Größe \dot{m}_s abhängig von der Gutsfeuchte für ein Trocknungsgut im II. Trocknungsabschnitt.

Bei der Gutsfeuchte orientiert man sich am Knickpunkt und definiert folgendes Beladungsverhältnis als dimensionslose Gutsfeuchte:

$$\eta = \frac{X - X^*}{X_{Kn} - X^*}. \quad (9.6-27)$$

Die Abb. 9.6-8 (Kamei 1934) und Abb. 9.6-9 (Kamei 1934) zeigen normierte Trocknungsverlaufskurven, und zwar für Papierstoff und Kibushi-Tonerde.

Bei den Versuchen mit Papierstoff wurde die Probedicke variiert. Die Untersuchungen an Tonerde haben gezeigt, dass die Variation der Lufttemperatur und der relativen Luftfeuchte die Trocknungsverlaufskurve nicht wesentlich beeinflusst.

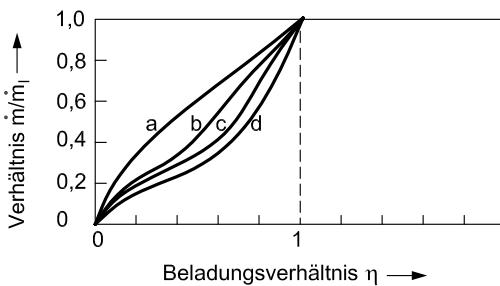


Abb. 9.6-8: Trocknungsverlaufskurven von Papierstoff verschiedener Dicke nach (Kamei 1934) Kurve a: 1,0 cm, Kurve b: 1,5 cm, Kurve c: 2,0 cm, Kurve d: 3,0 cm.

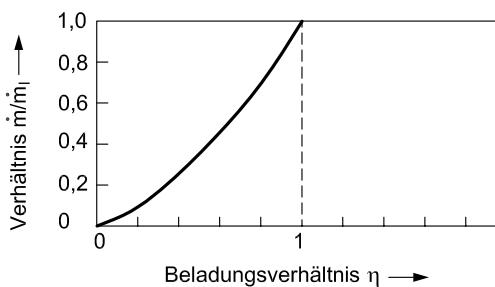


Abb. 9.6-9: Trocknungsverlaufskurve für Kibushi-Tonerde für verschiedene Lufttemperaturen und verschiedene relative Luftfeuchten nach (Kamei 1934).

9.7 Einige Trocknungsverfahren

Das Trocknen von technischen Schüttgütern wurde bereits im vorhergehenden Kapitel behandelt, so dass hier einige Trocknungsverfahren vorgestellt werden, welche für spezielle Trocknungsgüter entwickelt wurden. Handelt es sich um flächige Güter, wie Pappen, Folien, Papiere, Textilbahnen oder Furniere, werden häufig Düsentrockner eingesetzt. Das heiße Trocknungsmittel strömt mit hoher Geschwindigkeit aus Loch- oder Schlitzdüsen senkrecht oder schräg auf die Guts-oberfläche. Hierbei lassen sich große Trocknungsgeschwindigkeiten im I. Trocknungsabschnitt erzielen. Manchmal werden die zu trocknenden Bahnen nach dem Luftkissenprinzip berührungsfrei geführt.

Landwirtschaftliche Güter wie Getreide, Grünfutter und Malz trocknet man in sog. Darren. Hierbei wird das Gut von Luft durchströmt, wobei sich oft bei ausgezeichnetem Wärme- und Stoffaustausch hohe Trocknungsgeschwindigkeiten ergeben. Als Trocknungsmittel kommen auch Rauchgase zum Einsatz, welche manchmal mit Frischluft gemischt werden.

Lösungen, Suspensionen und Pasten lassen sich in einem Zerstäubungstrockner konvektiv trocknen. Das Gut wird durch rotierende Scheiben- oder Walzenzerstäuber oder durch Ein- oder Zweistoffdüsen zerteilt und fällt dann durch den Trocknungsraum. Der Gasstrom bewegt sich dabei im Gleich- oder im Gegenstrom zum Trocknungsgut und muss davon wieder abgetrennt werden. Bei der Düsenzerstäubung erzielt man Teilchendurchmesser mit einigen $100\text{ }\mu\text{m}$. Der Teilchendurchmesser sollte mit Rücksicht auf eine große Oberfläche nicht wesentlich größer und mit Rücksicht auf das Abtrennen vom Gas nicht wesentlich kleiner sein. Angesichts der großen Gutsoberfläche beträgt die Trocknungszeit häufig nur einige Sekunden. Zerstäubungstrockner werden deshalb vor allem zum Trocknen von temperaturempfindlichen Gütern, z. B. Milchprodukte, eingesetzt. Auch Farbstoffe, Waschmittel und andere Chemikalien werden nach diesem Verfahren getrocknet.

Lösungen und Pasten lassen sich günstig auf Walzen durch Kontakt mit heißen Heizflächen trocknen. Mit Hilfe eines Rillenwalzentrockners gelingt es, die Paste in die Rillen der Trockenwalze einzupressen, dann zu glätten und nach dem Trocknen während einer Walzenumdrehung mit einem kammartigen Schaber abzunehmen. Dabei erhält man ein stückiges Gut, welches in einer anderen Apparatur auf die gewünschte Endfeuchte getrocknet werden kann. Dieses Verfahren wird zur Behandlung von Ton, Kaolin und Titanoxid eingesetzt. Wenn das Gut sehr klebend ist, so dass sich der Trockner zusetzt, bietet sich ein Hohlschneckenwärmeaustauscher an, bei welchem die beiden ineinander kämmenden Hohlschnecken beheizt sind, s. Abb. 9.1-4. Durch diese Konstruktion lässt sich erreichen, dass sich der

Apparat selbsttätig reinigt. Die Strahlungstrocknung wird vielfach eingesetzt, um Lacke zu trocknen. Dieses Trocknungsverfahren ist dann günstig, wenn die zu trocknende Schicht dünn ist. Deshalb kommt es auch gelegentlich zum Trocknen dünnwandiger keramischer Produkte zum Einsatz.

Das Trocknen im elektrischen Hochfrequenzfeld aufgrund einer dielektrischen Erwärmung lässt sich dann vorteilhaft anwenden, wenn sich das Gut im Inneren rasch erwärmen soll. Hierdurch lassen sich große Temperaturunterschiede vermeiden, welche zu einer mechanischen Beanspruchung des Gutes führen können. Das Hochfrequenztrocknen wird gelegentlich zur Behandlung von Lebens- und Genussmitteln, Holz und keramischen Produkten eingesetzt.

Günstig ist in vielen Fällen das Trocknen unter Vakuum, was eine Vakuumpumpe erfordert, um in den Trockner eindringende Inertgase wieder zu entfernen. Insbesondere temperaturempfindliche und leicht zersetzbare Stoffe lassen sich im Vakuum schonend trocknen, weil die Siedetemperatur niedriger und die Trocknungszeit mit Rücksicht auf die Verdampfung kürzer ist. Vor allem Lebensmittel und pharmazeutische Produkte werden häufig unter Vakuum getrocknet. Dies trifft auch für die Gefriertrocknung zu, bei welcher der Druck unter den Tripelpunkt abgesenkt werden muss. Handelt es sich um wasserfeuchte Güter, so muss der Druck unter 6,1 mbar liegen. Die Feuchtigkeit sublimiert dann. Das heißt, sie geht unmittelbar aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über. Häufig wird bei Temperaturen unter 0 °C gearbeitet, weil in den Trocknungsgütern eine wässrige Lösung vorliegt, also Wasser, welches Salz und andere Stoffe gelöst hat. Hierdurch tritt nach den Ausführungen von Kap. 1 eine Gefrierpunkterniedrigung ein. Die Gefriertemperatur darf nicht zu niedrig und die Kühlgeschwindigkeit nicht zu hoch sein, damit sich grobe Kristalle bilden, welche den Trocknungsvorgang erleichtern. In Abb. 9.7-1 sind wesentliche Teile einer Gefriertrocknungsanlage dargestellt. Solche Anlagen bestehen aus der Vakuumkammer, dem Kondensator, der Kältemaschine und der Vakuumpumpe. Häufig werden derartige Apparaturen diskontinuierlich betrieben.

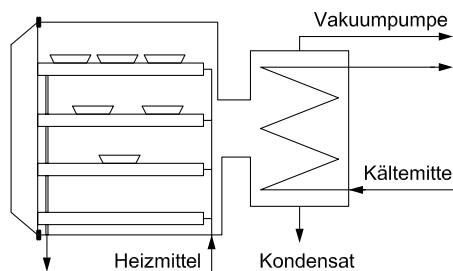


Abb. 9.7-1: Gefriertrocknungsanlage.

Die Stoffstromdichte hängt von der Strömungsart ab. Ist die Knudsen-Zahl größer als Eins und werden verdampfte Moleküle unmittelbar anschließend kondensiert, lässt sich die theoretische Maximalmassenstromdichte aus folgender Beziehung berechnen:

$$\dot{m}_i = \frac{p_i^0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}. \quad (9.7-1)$$

Die Trocknungsgeschwindigkeit hängt somit nur noch vom Dampfdruck des übergehenden Stoffes und der Temperatur ab. Im Allgemeinen werden diese maximalen Werte nicht erreicht, so dass ein Kondensationskoeffizient eingeführt wird, der empirisch bestimmt werden muss.

Die Gefriertrocknung wird insbesondere bei hochwertigen Lebens- und Genussmitteln, bei Pharmazeutika, Virus- und Bakterienkulturen sowie Impfstoffen eingesetzt.

Formelzeichen

A	m^2	Austauschfläche
a		Anteil
$C_1; C_2; C_s$	$W/(K^4 \cdot m^2)$	Stahlungskoeffizienten
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	m^2/s	effektiver Diffusionskoeffizient
f	m^2	Querschnittsfläche
\dot{G}	kg/s	Gasmassenstrom
H_ϑ	m	Höhe einer Übergangseinheit
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
L	kg	Flüssigkeitsmasse
\dot{L}	kg/s	Flüssigkeitsmassenstrom
\dot{m}	$kg/(m^2 \cdot s)$	Trocknungsgeschwindigkeit
N_ϑ		Zahl der Übergangseinheiten
n		Zahl der Kapillaren
p^0	Pa	Dampfdruck
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
\dot{Q}	W	Wärmestrom
\dot{q}	W/m^2	Wärmestromdichte

q	kJ/kg	spezifische Adsorptionswärme
r	m	Radius
r	kJ/kg	spezifische Verdampfungsenthalpie
s	m	Schichtdicke
t	s	Zeit
Z	m	Apparategröße
z	m	Koordinate

Griechische Symbole

α	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
ε		Volumenanteil
η	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	dynamische Viskosität
η		Beladungsverhältnis
ϑ	$^\circ\text{C}$	Celsiustemperatur
κ	m^2/s	Feuchteleitkoeffizient
λ	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
τ	s	Trocknungszeit
φ		relative Luftfeuchtigkeit

Indices

a	das „andere“ Apparateende
B	Beharrung, Bindung
c	kontinuierliche Phase
d	disperse Phase
e	das „eine“ Apparateende
eff	effektiv
G	Gas
ges	gesamt
h	halbdurchlässig
K	Kühlgrenze
L	Flüssigkeit (Liquid)
LG	Flüssigkeit/Gas
m	Mittelwert
max	maximal
min	minimal
O	Oberfläche
R	Strahlung
r	reiner Stoff
r	gekrümmte Oberfläche

S, s	Feststoff (Solid)
α	Anfang (zeitlich)
ω	Ende (zeitlich)
0	bei 0°C
I, II	erster bzw. zweiter Trocknungsabschnitt
I, II	Strukturen hinsichtlich Wärmestromrichtung
*	Gleichgewicht

10 Konzeptuelle Prozessentwicklung

Verfahrenstechnische Prozesse bestehen in der Regel aus einer großen Zahl von zum Teil unterschiedlichen Prozessschritten, die durch Stoffströme miteinander verbunden sind. Die Entwicklung derartiger, oft sehr komplexer Prozesse erfolgt auch heute noch vorwiegend aufgrund von Erfahrung und Intuition. Im Kern stellt die Prozessentwicklung einen schöpferischen Akt dar, der nicht mit Routine, mit Folgerichtigkeit und mit Intelligenz allein erfolgreich gestaltet werden kann (Blaß 1997). Die Prozessentwicklung ist vielmehr ein kreativer Vorgang, der durch Fachwissen und durch konzeptuelle Vorgehensweise unterstützt werden sollte. Erst in jüngster Zeit werden verstärkt systematische Methoden entwickelt und angewendet, die eine konzeptuelle Prozessentwicklung ermöglichen (z. B. Douglas 1988, Smith 1995, Blaß 1997, Stichlmair u. Fair 1998, Doherty u. Malone 2001).

Aufgrund der hochkomplexen Prozessstrukturen stellen verfahrenstechnische Anlagen (wie z. B. Raffinerien) ein Gewirr von Apparaten (Kolonnen, Wärmeaustauscher, Behälter etc.), Rohrleitungen, Maschinen (Rührer, Pumpen, Verdichter, Antriebsmotoren), Messgeräten und Regeleinrichtungen dar, das selbst für Experten kaum mehr überblickbar ist. Eine übersichtliche Darstellung der Strukturen derartiger Prozesse gelingt nur mit Hilfe von sog. Fließbildern oder Verfahrensschemata, die den Prozess in sehr abstrakter Weise und unter Verzicht auf geometrische Ähnlichkeit abbilden. In der Norm (DIN 28004) sind die graphischen Symbole für die verschiedenen Prozesselemente (Kolonnen, Wärmeaustauscher, Behälter, Motoren, Ventile etc.) und ihre Verwendung festgelegt. Dabei werden die Apparatesymbole dünn und die Rohrleitungen dick gezeichnet.

Die Abb. 10.0-1 zeigt beispielhaft das Verfahrensschema eines Prozesses zur Alkoholabsolutierung nach dem Druckwechselverfahren (siehe Abschnitt 10.3.2). Der Prozess besteht im Wesentlichen aus zwei Rektifizierkolonnen, mehreren Wärmeaustauschern, mehreren Behältern und einem Netz von Rohrleitungen. In der Abb. 10.0-1 sind auch die Mess- und Regeleinrichtungen angegeben. Gemäß den einschlägigen Normen (DIN 19227 bzw. ISO 3511) werden die entsprechenden Geräte jeweils durch einen dünnen Kreis gekennzeichnet, in dem mit einem Buchstabencode die Mess- bzw. Regelaufgabe genauer spezifiziert ist. Hierbei bedeuten beispielsweise die Erstbuchstaben *F* Mengenstrom, *L* Flüssigkeitsstand, *P* Druck, *T*

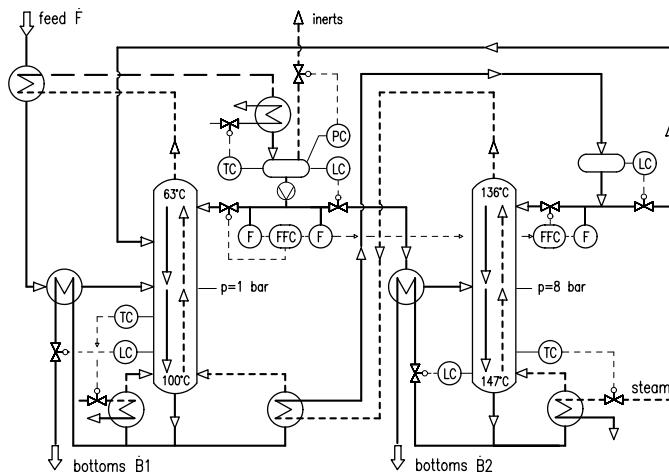


Abb. 10.0-1: Verfahrens- und Regelschema eines Prozesses zur Alkoholabsolutierung.

Temperatur und die Folgebuchstaben A Alarm, C Regelung, F Verhältnis, I Anzeige und R Aufzeichnung.

Bei der Planung verfahrenstechnischer Prozesse ist eine Reihe von Randbedingungen zu beachten, die oftmals einen entscheidenden Einfluss auf die Prozessgestaltung haben. Bei thermischen Prozessen sind dies vor allem die Temperurniveaus externer Wärmequellen und externer Wärmesenken. In technischen Anlagen wird zur Beheizung fast ausschließlich Heizdampf verwendet. Der Druck des Heizdampfnetzes setzt eine obere Grenze für die Temperaturen, wobei die produktseitigen Maximaltemperaturen um die Temperaturdifferenzen für die Wärmeübertragung reduziert sind. Typische Werte für die erreichbaren produktseitigen Temperaturen sind etwa 140 °C (Dampfdruck 7 bar), 170 °C (15 bar) und 200 °C (30 bar). In vielen Stoffsystmen existiert darüberhinaus eine obere Temperaturlgrenze, die durch die thermische Zersetzung oder Polymerisation der Substanzen bestimmt wird.

Die Wärmeabfuhr erfolgt bevorzugt mit Wasser, das meist in Form von Kühlwasserwasser verfügbar ist. Damit können produktseitige Minimaltemperaturen von etwa 40 °C bis 50 °C erreicht werden. Bei Luftkühlern, die zunehmend eingesetzt werden, betragen die produktseitigen Minimaltemperaturen etwa 60 °C bis 70 °C.

In technischen Anlagen bestehen auch Grenzen hinsichtlich der Maximal- und Minimaldrücke. Bedingt durch die aufwendigen Vakuumanlagen sollten die Minimaldrücke einen Wert von etwa 0,013 bar in der Regel nicht unterschreiten. Drücke von weniger als 0,002 bar können großtechnisch nicht oder nur in Sonderfällen realisiert werden (Strigle 1987).

10.1 Prozesse zur Zerlegung binärer Stoffgemische

Die in diesem Kapitel dargestellten Prozessbeispiele wurden so ausgewählt, dass die Abhängigkeit verfahrenstechnischer Prozesse von den technischen Randbedingungen deutlich wird.

Konzentrierung von Schwefelsäure

Schwefelsäure wird in der technischen Anwendung oftmals nicht verbraucht, sondern lediglich verdünnt und verunreinigt. Die Konzentrierung verdünnter Schwefelsäure ist somit eine häufig vorkommende Aufgabe.

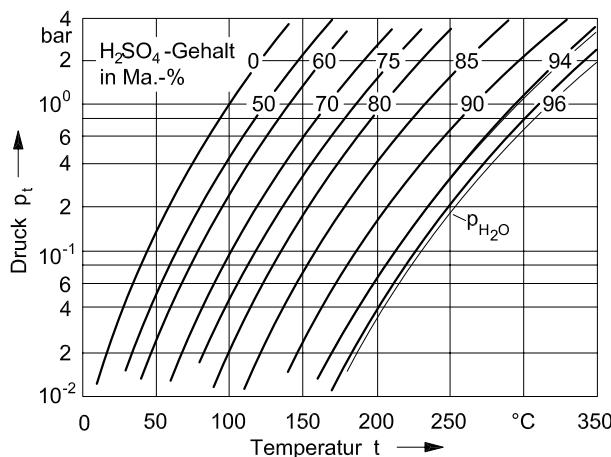


Abb. 10.1-1: Dampf/flüssig-Gleichgewicht von wässriger Schwefelsäure.

Für die Prozessentwicklung benötigt man das Dampf/flüssig-Gleichgewicht, das in Abb. 10.1-1 in Form von Dampfdruckkurven für konstante Säurekonzentrationen dargestellt ist. Bis zu H_2SO_4 -Konzentrationen von etwa 75 Ma.-% besteht der Gleichgewichtsdampf aus reinem Wasser, so dass eine einstufige Destillation durchgeführt werden kann. Die erreichbare Säurekonzentration wird durch das Temperaturniveau des Heizmediums (in der Regel Dampf) bestimmt. Bei einem Betriebsdruck von 1 bar und einer produktseitigen Sumpftemperatur von 170 °C kann eine Säurekonzentration von 72 Ma.-% erreicht werden.

Wird eine noch höhere Säurekonzentration gewünscht, so muss eine zweite Stufe, die im Vakuum betrieben wird, nachgeschaltet werden. Der zulässige Betriebsdruck folgt dabei aus der Forderung, dass die Kopfdämpfe der Vakuumkolonne (reines Wasser) mit Kühlwasser niedergeschlagen werden sollen. Bei einer mit Kühlwasser erreichbaren Kopftemperatur von etwa 50 °C ergibt sich aus der Abb. 10.1-1 ein Betriebsdruck von etwa 0,12 bar. Bei einer Maximaltemperatur von

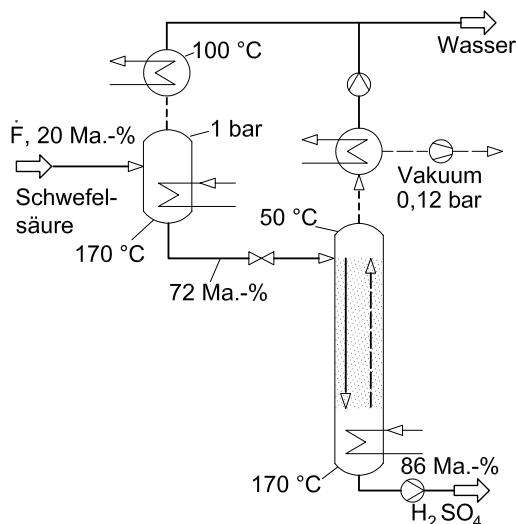


Abb. 10.1-2: Prozess zur Konzentrierung verdünnter Schwefelsäure.

170 °C kann so eine Sumpfkonzentration von etwa 86 Ma.-% H_2SO_4 erzielt werden. Da in diesem Konzentrationsbereich im Dampf stets auch etwas SO_3 enthalten ist, ist eine Gegenstromkolonne erforderlich.

Der in Abb. 10.1-2 dargestellte Prozess verdeutlicht, dass die erzielbaren Produktqualitäten durch die verfügbaren Temperaturniveaus für Heizung und Kühlung bestimmt werden. Eine noch höhere Schwefelsäurekonzentration erfordert entweder eine niedrigere Kühltemperatur (sie würde einen niedrigeren Betriebsdruck erlauben) oder eine höhere Heiztemperatur. Diese Ausweitung der Temperaturniveaus für Heizung und Kühlung wäre jedoch unverhältnismäßig teuer.

Abtrennung von Ammoniak aus Abwasser

In vielen technischen Anlagen fällt ammoniakhaltiges Abwasser an, das nicht einer biologischen Kläranlage zugeleitet werden darf. Das Gemisch Ammoniak/Wasser ist sehr weitsiedend und weist keine Azeotropie auf. Daher bietet sich im Grundsatz eine Trennung durch Rektifikation an. Bei einem Betriebsdruck von 1 bar, wie er in technischen Anlagen bevorzugt wird, ergäbe sich jedoch in dieser Kolonne eine Kopftemperatur von -33,4 °C (Siedetemperatur von Ammoniak) und eine Sumpftemperatur von 100 °C (Siedetemperatur von Wasser). Das bedeutet, dass die Kühlung am Kopf nicht mit Kühlwasser durchgeführt werden kann. Um dennoch das Ammoniak am Kopf mit Kühlwasser niederschlagen zu können, muss der Betriebsdruck auf etwa 20 bar angehoben werden. Bei diesem Druck steigt jedoch die Temperatur im Sumpf der Kolonne auf über 200 °C an (siehe Abb. 10.1-3), so dass als Heizmedium nicht mehr Dampf verwendet werden kann.

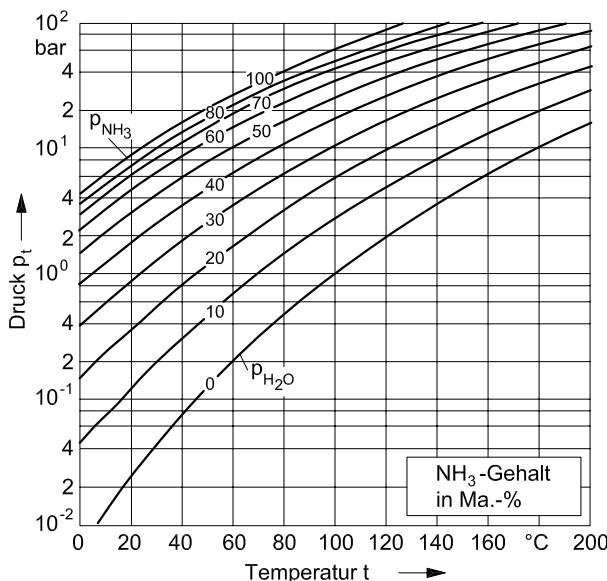


Abb. 10.1-3: Dampf/flüssig-Gleichgewicht von Ammoniak/Wasser-Lösungen.

Als Ausweg bietet sich ein Zweidruckverfahren mit zwei Rektifikationskolonnen an, siehe Abb. 10.1-4. In der ersten Kolonne ($p = 1$ bar) wird am Sumpf reines Wasser abgetrennt. Am Kopf kann wirtschaftlich nur auf eine Temperatur von etwa 45 °C abgekühlt werden, dies entspricht nach Abb. 10.1-3 einer Ammoniakkonzentration von etwa 20 Ma.-%. Das Kopfprodukt $\dot{D}1$ wird (flüssig) auf 20 bar verdichtet und in die Kolonne C-2 eingeleitet, wo am Kopf flüssiges Ammoniak bei einer Temperatur von 45 °C gewonnen wird. Im Sumpf kann durch das Heizmedium nur eine produktseitige Temperatur von 180 °C erreicht werden, was nach Abb. 10.1-3 einer Ammoniakkonzentration von 10 Ma.-% entspricht. Diese NH₃-Lösung wird in die Kolonne C-1 rezirkuliert.

Derartige Rezirkulationsströme sind für den Prozess ungünstig, da sie die internen Mengenströme erhöhen, was zur erhöhten Investitions- und Betriebskosten (in Form von Energiekosten) führt. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses ist daher, dass der rezirkulierte Stoffstrom $\dot{B}2$ relativ klein ist. Dies bedeutet, dass die Sumpfkonzentration der Kolonne C-2 deutlich niedriger sein muss als die Kopfkonzentration der Kolonne C-1. Es gilt folgende Bedingung für Ammoniak:

$$\dot{D}1 \cdot x_{D1} - \dot{B}2 \cdot x_{B2} = \dot{F} \cdot x_{FNH_3}. \quad (10.1-1)$$

Aus obiger Bilanz wird deutlich, dass die Sumpfkonzentration x_{B2} der Kolonne C-2 kleiner als die Kopfkonzentration x_{D1} der Kolonne C-1 sein muss. Die erzielbare

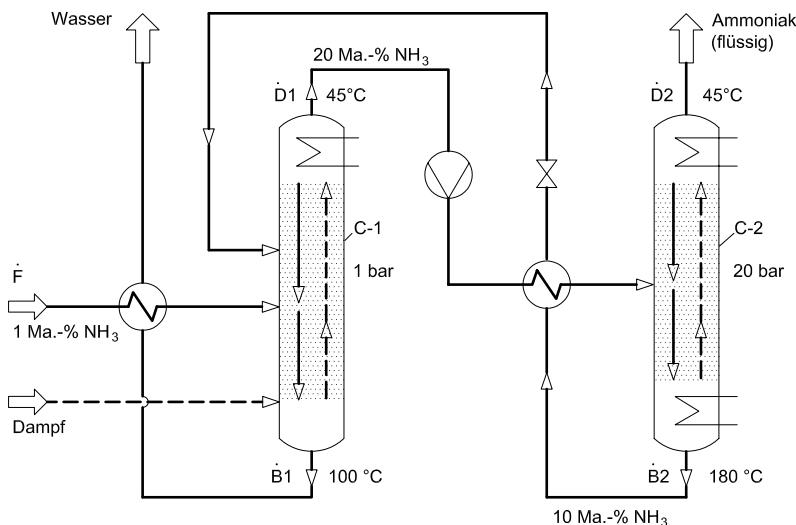


Abb. 10.1-4: Prozess zur Gewinnung von reinem Ammoniak aus ammoniakhaltigem Abwasser (Wunder 1990).

Temperatur im Sumpf der Kolonne C-2 muss also größer als etwa 155 °C sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, ist der Prozess nicht möglich.

Abtrennung von Wasserstoffchlorid aus Inertgasen

Wasserstoffchlorid HCl ist ein toxisches und aggressives Gas, das nicht in die Umwelt gelangen darf. Die Abb. 10.1-6 zeigt einen Prozess, mit dem HCl aus Inertgasen (z. B. Abluft) abgetrennt und teilweise zurückgewonnen werden kann.

Der Siedepunkt von HCl ist mit -85 °C so niedrig, dass eine Abtrennung durch Partialkondensation unwirtschaftlich ist. Andererseits ist HCl sehr gut in Wasser löslich, so dass durch Absorption in Wasser das HCl selektiv aus dem Inertgas abgetrennt werden kann. Bei der Absorption von HCl in Wasser wird eine sehr hohe Absorptionswärme frei, so dass das Wasser im Absorber die Siedetemperatur erreicht. Zusätzlich ist die Absorptionswärme von HCl in Wasser fast gleich der Verdampfungswärme von Wasser. In der Kolonne C-1 liegen somit Bedingungen vor wie bei einer Rektifikation. Die Abb. 10.1-5 zeigt die maßgebliche Gleichgewichtskurve im McCabe-Thiele Diagramm, wobei das Inertgas vernachlässigt wird. Für die Absorption liegt die Arbeitslinie über der Gleichgewichtskurve, da zusätzlich zum Rückfluss aus dem Kopfkondensator noch Fremdwasser, das Waschmittel, zugegeben wird. Das in der Gleichgewichtskurve erkennbare Azeotrop (ein Maximumazeotrop) ist für die Absorption ohne Bedeutung.

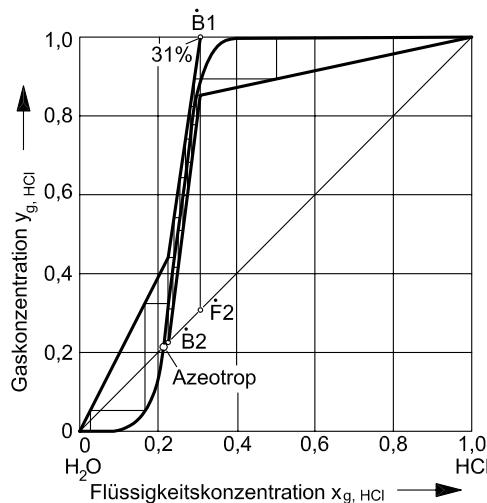


Abb. 10.1-5: Arbeitsdiagramm für den Prozess zur Gewinnung von HCl aus Inertgasen.

In der Kolonne C-1 kann durch adiabate Absorption eine Sumpfkonzentration von etwa 31 Ma.-% HCl erreicht werden. Die Sumpffraktion $\dot{B}1$ wird über einen Wärmeaustauscher in die Rektifikationskolonne C-2 eingeleitet. Am Kopf dieser Kolonne fällt gasförmiges HCl an. Die Sumpfkonzentration wird durch das Maximumazeotrop, das etwa bei 21 Ma.-% HCl liegt, begrenzt. Die Sumpffraktion $\dot{B}2$ wird in die Absorptionskolonne rezirkuliert. Die Einspeisung in die Absorptionskolonne erfolgt genau an der Stelle, wo im Absorber die gleiche Konzentration (etwa 22 Ma.-%) in der flüssigen Phase vorliegt. An der Einspeisesstelle hat die Arbeitslinie einen Knick.

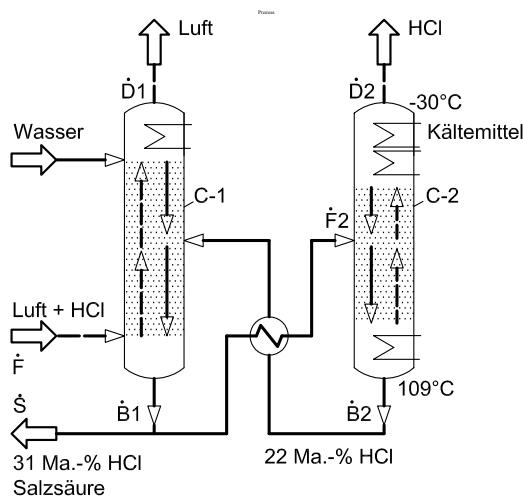


Abb. 10.1-6: Prozess zur Gewinnung von HCl aus Inertgasen.

Bei verfahrenstechnischen Prozessen ist stets gesondert zu prüfen, ob alle eintretenden Stoffe die Anlage auch wieder verlassen können. Die Überprüfung des in Abb. 10.1-6 gezeigten Prozesses zeigt, dass für Wasser (das Waschmittel) kein Ausgang vorhanden ist. Hier bietet sich an, einen Teil des Sumpfproduktes der Absorptionskolonne auszuschleusen, da diese Fraktion die Spezifikation von technischer Salzsäure erfüllt und somit anderweitig verwendbar ist. Aus dem Arbeitsdiagramm der Abb. 10.1-5 ist zu ersehen, dass am Kopf der Kolonne C-1 die Steigung der Arbeitslinie gleich 2 ist. Somit gilt die Bedingung:

$$(\dot{L}/\dot{G})_{Kopf} = 2 \quad \text{oder} \quad \dot{L}_{H2O} = \dot{G}_{HCl}. \quad (10.1-2)$$

Die Waschmittelmenge \dot{L}_{H2O} ist somit gleich der HCl Menge im Rohgas. Somit gilt:

$$\dot{S} \cdot (1 - 0,31) = \dot{G}_{HCl} \quad \text{oder} \quad \dot{S} = 1,45 \cdot \dot{G}_{HCl}. \quad (10.1-3)$$

Dies bedeutet, dass 45% des HCl im Rohgas durch den Seitenstrom \dot{S} ausgeschleust werden, so dass nur 55% des HCl in reiner Form gasförmig zurückgewonnen werden können.

Luftzerlegung

Die rektifikative Zerlegung von Luft in Sauerstoff und Stickstoff ist einer der klassischen Prozesse der Verfahrenstechnik, der auch nach einer über 100-jährigen Entwicklungsgeschichte noch immer große technische Bedeutung hat (Baldus et al. 1983). Die Besonderheit dieses Prozesses liegt darin, dass die Rektifikation bei Temperaturen von -180 °C bis -190 °C durchgeführt wird, so dass innerhalb des Prozesses weder mit Dampf beheizt noch mit Wasser gekühlt werden kann.

Das Gemisch Stickstoff/Sauerstoff ist ein fast ideales und relativ weitsiedendes Gemisch (relative Flüchtigkeit $\alpha \approx 4$), das im Grundsatz leicht in einer einzigen Kolonne in die beiden Bestandteile zerlegt werden könnte. Trotzdem wird die Trennung in zwei Kolonnen durchgeführt.

Wie in Abb. 10.1-7 gezeigt ist, wird in den Sumpf der Kolonne C-1 ein Gemisch aus Dampf und Flüssigkeit eingeleitet. Am Kopf dieser Kolonne fällt reiner Stickstoff in flüssiger Form an. Die auf etwa 40 Mol.-% Sauerstoff angereicherte Sumpffraktion wird in die Kolonne C-2 eingespeist, wo die eigentliche Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff erfolgt. Die Kopffraktion der Kolonne C-1 dient als Rückfluss in der Kolonne C-2. Infolge des zum Teil dampfförmigen Feeds benötigt die erste Kolonne nur einen Kondensator und die zweite Kolonne nur einen Verdampfer. Zwischen beiden Kolonnen wird eine thermische Kopplung in der Form durchgeführt, dass die Abwärme der ersten Kolonne zur Beheizung der zweiten

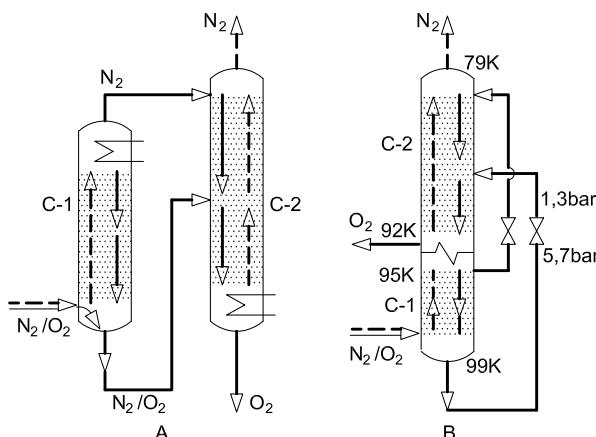


Abb. 10.1-7: Schema zur rektifikativen Trennung von Stickstoff und Sauerstoff. A: Basisprozess mit zwei Kolonnen. B: Linde-Doppelsäule.

Kolonne genutzt wird. Dies ist jedoch nur möglich, wenn der Druck der ersten Kolonne so weit angehoben wird, dass die Kondensationstemperatur von Stickstoff etwa 3 °C höher liegt als die Siedetemperatur des Sauerstoffs.

In der bekannten Linde-Doppelsäule werden der Kondensator der Kolonne C-1 und der Verdampfer der Kolonne C-2 zu einem einzigen Wärmeaustauscher vereinigt. Hierzu wird die Kolonne C-2 direkt auf die Druckkolonne C-1 aufgesetzt. Die so gebildete Doppelsäule besitzt weder einen Sumpfverdampfer noch einen Kopfkondensator. Charakteristisch ist jedoch der Wärmeaustauscher in der Mitte der Kolonne.

Die Abb. 10.1-8 zeigt den Gesamtprozess der kryogenen Luftzerlegung. Die Luft wird zunächst auf etwa 6 bar verdichtet und mit Kühlwasser gekühlt. Dann erfolgt in den Wärmeaustauschern E-1, E-2 und E-3 eine Abkühlung und teilweise Verflüssigung der Luft. In einem dazwischen geschalteten Adsorber werden Restgehalte von Wasser und Kohlendioxid, die sich im Tieftemperaturteil als Feststoffe ablagern würden, abgetrennt. Das Gemisch aus Dampf und Flüssigkeit (etwa 20% Flüssigkeitsanteil) wird in den unteren Teil der Linde-Doppelsäule eingeleitet und dort wie beschrieben aufgetrennt. Die Zerlegungsprodukte Sauerstoff (flüssig) und Stickstoff (gasförmig) werden in den Wärmeaustauschern E-1 bis E-3 im Gegenstrom zur eintretenden Luft auf Umgebungstemperatur erwärmt.

Zur Deckung des Kältebedarfs des Prozesses wird am Kopf der Druckkolonne gasförmiger Stickstoff entnommen, im Wärmetauscher E-2 angewärmt und in einer Expansionsturbine entspannt. Der gesamte Energiebedarf eines modernen Prozesses zur Luftzerlegung liegt bei etwa 1,9 kWh pro kmol Luft.

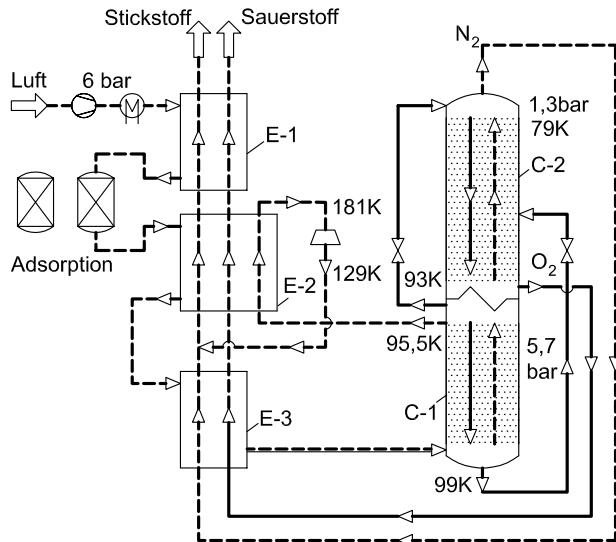


Abb. 10.1-8: Prozess zur Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff.

Luft enthält neben Stickstoff und Sauerstoff auch geringe Anteile anderer Wertstoffe, insbesondere etwa 0,93 Mol.-% Argon. In der Rektifikationskolonne C-2 reichert sich das mittelsiedende Argon in der Gasphase auf über 8 Mol.% an. In vielen Luftzerlegungsanlagen wird daher zusätzlich Argon gewonnen. Hierzu wird der Niederdruckkolonne in der Sektion unterhalb der Feedstelle ein gasförmiger Seitenstrom entnommen und daraus in einer Seitenkolonne, die nur aus einem Verstärkungsteil besteht, Argon abgetrennt (Baldus et al. 1983).

10.2 Prozesse zur Zerlegung zeotroper Mehrkomponentengemische

Die rektifikative Zerlegung von Mehrkomponentengemischen hat große technische Bedeutung. Charakteristisch ist hierbei, dass für eine Trennaufgabe jeweils mehrere unterschiedliche Prozesse existieren, die sich hinsichtlich des Aufwandes signifikant unterscheiden können. Im Folgenden sollen für den wichtigen Sonderfall der vollständigen Zerlegung eines ternären Gemisches die unterschiedlichen Prozesse entwickelt und der jeweilige Energiebedarf für einen konkreten Fall angegeben werden. Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten und Einsichten stellen eine wichtige Grundlage auch für die Behandlung von Gemischen mit mehr als drei Komponenten dar.

10.2.1 Basisprozesse zur Zerlegung ternärer Gemische

Ein zeotropes Dreistoffgemisch kann durch unterschiedliche Prozesse vollständig in die reinen Komponenten zerlegt werden (z. B. Stichlmair u. Fair 1998).

a-Pfad

Beim sog. a-Pfad, siehe Abb. 10.2-1, wird in einer ersten Kolonne C-1 zunächst der gesamte Leichtsieder *a* als Kopfprodukt abgetrennt. Im Sumpf fällt ein binäres Gemisch an, das im Extremfall völlig frei von Leichtsieder *a* ist, also nur aus den Komponenten *b* und *c* besteht. Dieses binäre Gemisch wird in der nachfolgenden Kolonne C-2 in die reinen Bestandteile *b* (Kopfprodukt) und *c* (Sumpfprodukt) zerlegt. Bei der praktischen Durchführung ist es dabei oftmals schwierig, den Mittelsieder *b* in hochreiner Form zu gewinnen.

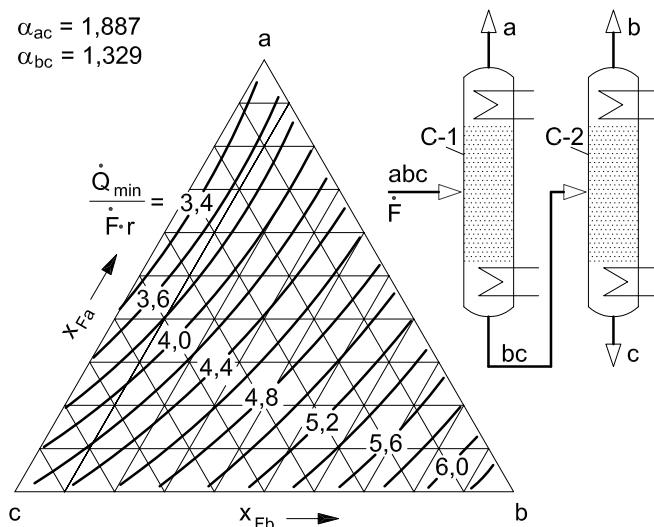


Abb. 10.2-1: Verfahrensschema und Energiebedarf des *a*-Pfades.

Das Dreieckdiagramm in Abb. 10.2-1 gibt für diesen Pfad den Mindestenergiebedarf an, der für eine Kolonne mit sehr vielen Trennstufen maßgeblich ist. Der Mindestenergiebedarf kann über das minimale Rückflussverhältnis bzw. über das minimale Aufdampfverhältnis direkt, d. h. ohne rigorose Kolonnenberechnung bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.2.2.2, Abb. 4.2-30). Das Ergebnis ist für ein Gemisch mit den relativen Flüchtigkeiten $\alpha_{ac} = 1,887$ und $\alpha_{bc} = 1,329$ graphisch über der Feedzusammensetzung x_{Fi} dargestellt. Dabei wurde unterstellt, dass die molaren Verdampfungsenthalpien r_i aller Komponenten gleich groß sind und das Feed am Siedepunkt eingespeist wird. Der Parameter $\dot{Q}_{min}/(\dot{F} \cdot r)$ drückt aus, wie

oft das Feed innerhalb des Prozesses verdampft werden muss. Der Energiebedarf ist umso höher, je mehr Mittelsieder b im Feed enthalten ist.

c-Pfad

Beim sog. c-Pfad wird in der ersten Kolonne der Schwersieder c als Sumpfprodukt gewonnen. Die binäre Kopffraktion wird - zweckmäßigerweise dampfförmig - in die Kolonne C-2 eingeleitet und dort in reines a und reines b aufgetrennt. Auch für diesen Prozess kann der Mindestenergiebedarf direkt berechnet werden. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen der Abb. 10.2-2 über der Feedzusammensetzung dargestellt. Auch in diesem Fall steigt der Energiebedarf mit zunehmenden Gehalten an Mittelsieder b im Feed stark an.

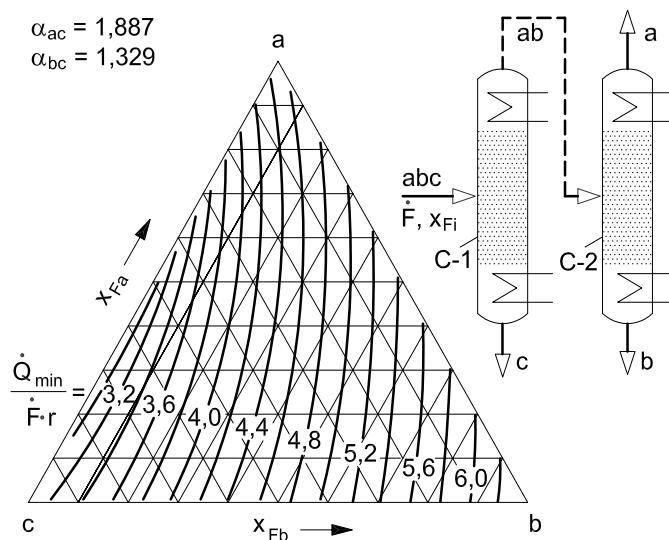


Abb. 10.2-2: Verfahrensschema und Energiebedarf des c-Pfades.

a/c-Pfad

Eine weitere Möglichkeit zur Zerlegung eines ternären Gemisches ist in Abb. 10.2-3 dargestellt. Hier wird in der Kolonne C-1 lediglich zwischen dem Leichtsieder a und dem Schwersieder c getrennt. Der Mittelsieder b ist sowohl in der Kopffraktion $\dot{D}1$ als auch in der Sumpffraktion $\dot{B}1$ enthalten. Beide binären Fraktionen werden in den nachgeschalteten Kolonnen C-2 bzw. C-3 in die reinen Substanzen aufgetrennt.

In Abb. 10.2-3 ist der minimale Energiebedarf des Prozesses über der Feedzusammensetzung dargestellt. Dabei wurde unterstellt, dass in der ersten Kolonne eine sog. bevorzugte Trennung (siehe Abschnitt 4.2.2.2, Abb. 4.2-27) durchgeführt

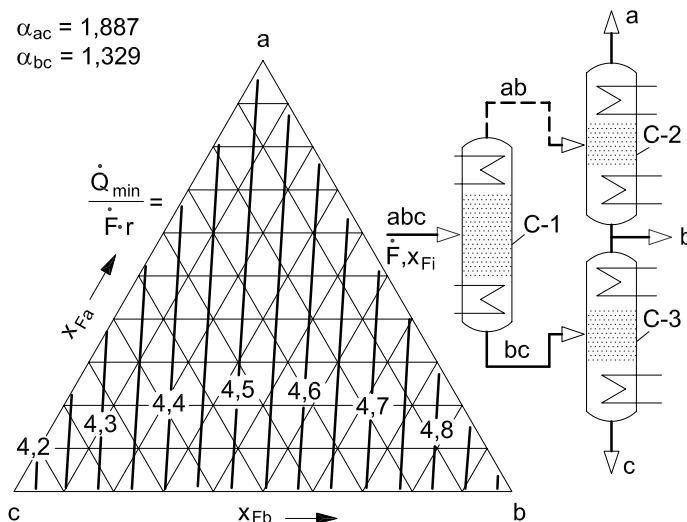


Abb. 10.2-3: Verfahrensschema und Energiebedarf des a/c-Pfades.

wird. Die Parameterlinien $\dot{Q}_{min}/(\dot{F} \cdot r) = \text{const.}$ sind dabei Geraden, da das minimale Aufdampfverhältnis bzw. das minimale Rückflussverhältnis bei der bevorzugten Trennung eine lineare Funktion der Feedzusammensetzung ist. Der Mindestenergiebedarf steigt mit zunehmenden Gehalten an Mittelsieder *b* ebenfalls an, jedoch sehr viel schwächer als bei den beiden anderen Pfaden.

Die Abb. 10.2-4 zeigt einen Vergleich des Energiebedarfs aller drei Trennpfade. Dabei erkennt man, dass je nach Zusammensetzung des Feeds jeder Trennpfad das energetische Optimum darstellen kann. Der a-Pfad ist dann am günstigsten, wenn das Feed sehr viel Leichtsieder *a* enthält. Dies bestätigt die heuristische Regel, dass die überwiegende Komponente aus dem Gemisch möglichst im ersten Schritt abgetrennt werden soll (Blaß 1997). Der c-Pfad ist in analoger Weise dann günstig, wenn im Feed der Schwersieder *c* in hoher Konzentration enthalten ist. Ist jedoch die Hauptkomponente im Feed der Mittelsieder *b*, so ist der a/c-Pfad wesentlich günstiger als die beiden anderen Pfade.

In der Abb. 10.2-4 sind die Bereichsgrenzen für den jeweils günstigsten Prozess und der jeweilige Energiebedarf über der Zusammensetzung des Feeds dargestellt. Diese Angaben gelten exakt nur für ein ideales Gemisch mit den relativen Flüchtigkeiten $\alpha_{ac} = 1,887$ und $\alpha_{bc} = 1,329$. Die Grundaussage, dass der a-Pfad bei hohen Gehalten des Leichtsieders im Feed, der c-Pfad bei hohen Gehalten des Schwersieders und der a/c-Pfad bei hohen Gehalten des Mittelsieders das Verfahren der Wahl ist, gilt jedoch ganz allgemein.

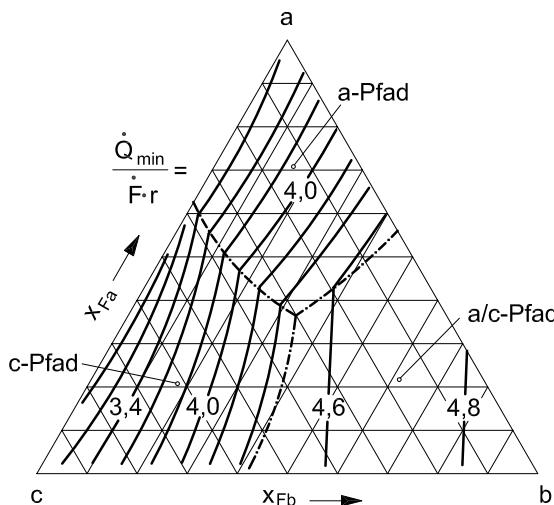


Abb. 10.2-4: Optimaler Prozess und min. Energiebedarf in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung. Gültig für die relativen Flüchtigkeiten $\alpha_{ac} = 1,887$ und $\alpha_{bc} = 1,329$.

Stoffliche Kopplung des a/c-Pfads

Der a/c-Pfad kann durch stoffliche Kopplung signifikant vereinfacht werden. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass im Sumpf der Kolonne C-2 und im Kopf der Kolonne C-3 jeweils das gleiche Produkt, nämlich reiner Mittelsieder b , anfällt. Dadurch können diese beiden Kolonnen zu einer einzigen Kolonne vereinigt werden, wobei das mittelsiedende Produkt als Seitenstrom abgezogen wird. Der Energiebedarf der stofflich gekoppelten Kolonne C-2 ist gleich dem Maximalwert des Energiebedarfs der Einzelkolonne C-2 oder C-3 in Abb. 10.2-3.

Die stoffliche Kopplung von Kolonnen ist eine sehr effektive Methode zur Prozessvereinfachung, da sie sowohl die Investitionskosten als auch die Betriebskosten (hier Energiebedarf) reduziert. In Abb. 10.2-5 ist der Mindestenergiebedarf über der Feedzusammensetzung für diesen stofflich gekoppelten Prozess dargestellt. Die Linien konstanten Energiebedarfs bilden wiederum Geraden, die bei hohen bzw. bei niedrigen Gehalten an Leichtsieder eine unterschiedliche Orientierung haben. Der Energiebedarf ist am geringsten bei mittleren Gehalten an Leichtsieder. Im grau hinterlegten Bereich ist der Energiebedarf des a/c-Pfades mit stofflicher Kopplung niedriger als der des a-Pfades bzw. der des c-Pfades.

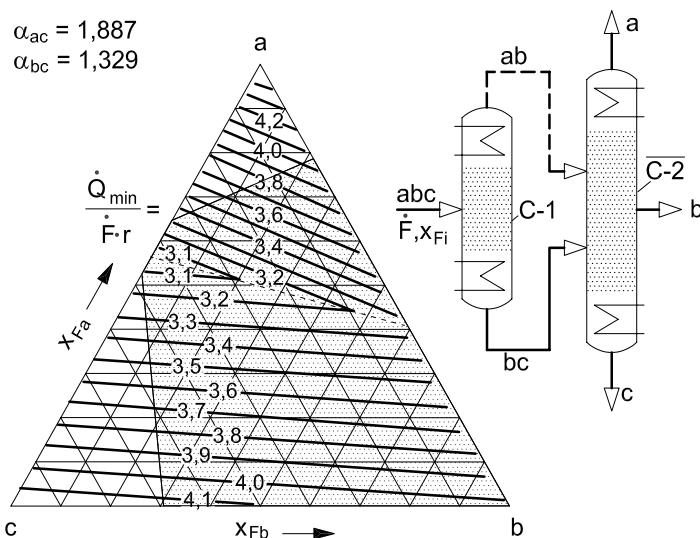


Abb. 10.2-5: Verfahrensschema und Energiebedarf des a/c-Pfades mit stofflicher Kopplung.

10.2.2 Prozesse mit Seitenkolonnen

Die bisher vorgestellten Prozesse werden in der Praxis bevorzugt angewendet. Sie stellen jedoch nicht das thermodynamische Optimum dar, da in den Kolonnen bestimmte Trennungen zweimal durchgeführt werden. Dies soll am Beispiel des a-Pfades anhand der kolonneninternen Profile der Flüssigkeitskonzentrationen erläutert werden.

a-Pfad mit Seitenkolonne

Bei einer scharfen Trennung nach dem a-Pfad verläuft im unteren Teil der Kolonne C-1 das interne Konzentrationsprofil entlang der Grundlinie des Konzentrationsdreiecks, siehe Abb. 10.2-6. An einer genau definierten Stelle löst sich das Konzentrationsprofil von der Dreieckseite ab und läuft als Gerade auf die ternäre Pinchzusammensetzung zu. In der Kolonne C-2 verläuft das interne Konzentrationsprofil auf der Grundlinie des Konzentrationsdreiecks vom Mittelsieder b zum Schwiersieder c. Im untersten Teil der Kolonne C-1 und im mittleren Teil der Kolonne C-2 überlappen sich somit die internen Konzentrationsprofile. In diesen Sektionen wird im gleichen Konzentrationsbereich zweimal getrennt. Diese zweifache Trennung lässt sich vermeiden, wenn anstelle der zweiten Kolonne eine Seitenkolonne vorgesehen wird, wie sie in Abb. 10.2-7 gezeigt ist. Gedanklich wird dabei der (schraffierte) Abtriebsteil der Kolonne C-2 direkt unter der Kolonne C-1 angeordnet, wobei der Verdampfer der ursprünglichen Kolonne C-1 entfällt. Beim unteren

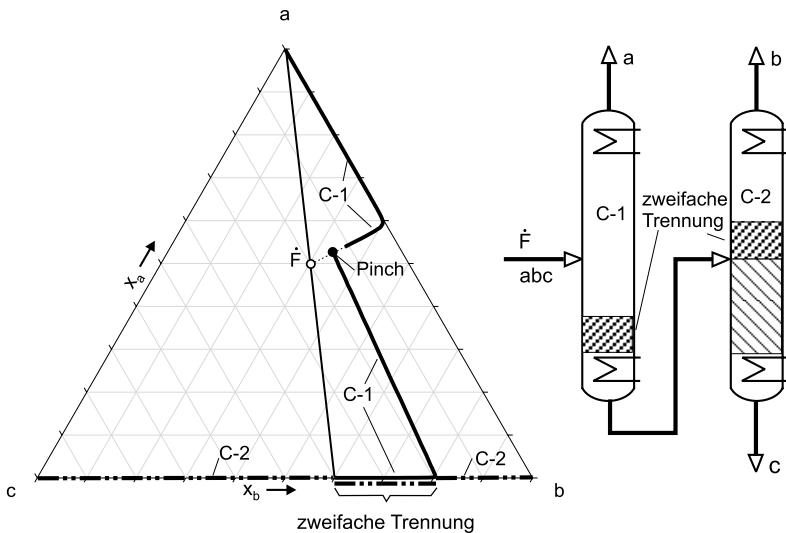


Abb. 10.2-6: Verfahrensschema und interne Konzentrationsprofile beim a-Pfad.

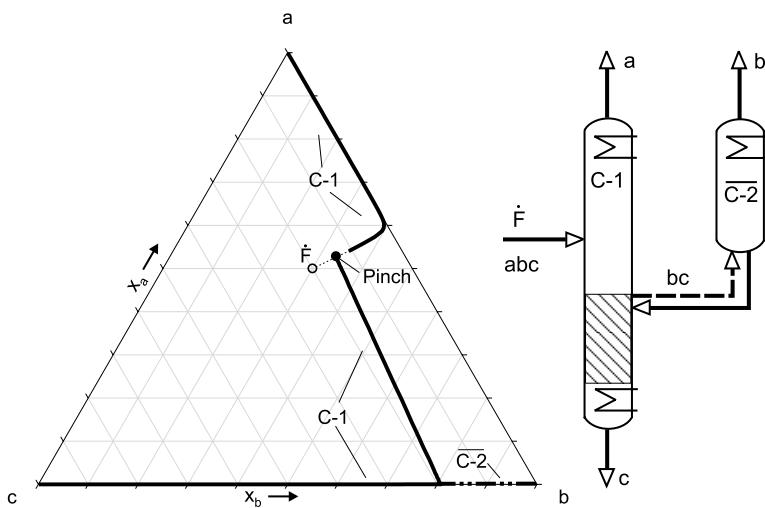


Abb. 10.2-7: Verfahrensschema und interne Konzentrationsprofile beim a-Pfad mit Seitenkolonne.

Konzentrationsmaximum der Komponente b wird ein gasförmiger Seitenstrom abgezogen und in die Kolonne C-2 (reiner Verstärkungsteil) eingeleitet. Dort erfolgt die Abtrennung des Mittelsieders b . Wie aus dem Konzentrationsprofil in Abb. 10.2-7 zu sehen ist, wird bei diesem Prozess die bereichsweise Zweifachtrennung des Gemisches $b-c$ vermieden. Diese verbesserte Prozessführung bewirkt

eine Reduzierung des Mindestenergiebedarfs. In Abb. 10.2-8 ist der Energiebedarf des a-Pfades mit Seitenkolonne über der Feedzusammensetzung dargestellt (Brusis 2003). Die Einsparungen gegenüber dem a-Pfad gemäß Abb. 10.2-1 sind umso größer, je geringer der Gehalt an Mittelsieder b im Feed ist. Sie können bei dem betrachteten Gemisch bis zu 30% betragen. Hinzu kommt noch die größere apparative Einfachheit, die zu einer Reduzierung der Investitionskosten führt.

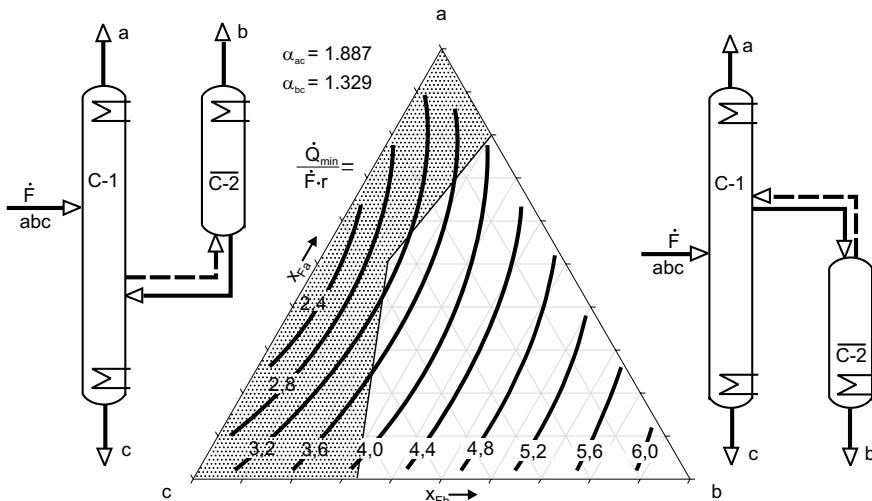


Abb. 10.2-8: Verfahrensschemata des a-Pfades (links) und des c-Pfades (rechts) mit Seitenkolonne. Der Energiebedarf ist bei beiden Prozessen gleich. Im grau gekennzeichneten Bereich ist er niedriger als der des a/c-Pfades mit stofflicher Kopplung.

c-Pfad mit Seitenkolonne

Seitenkolonnen können auch beim c-Pfad eingesetzt werden. Hierbei wird der Verstärkungsteil der Kolonne C-2 direkt über der Kolonne C-1 angeordnet, wobei der Kondensator der Kolonne C-1 entfällt (Abb. 10.2-8, rechts). In der Sektion oberhalb der Feedstelle wird ein flüssiger Seitenstrom entnommen und in den Rest der Kolonne C-2, eine reine Abtriebskolonne, eingeleitet, um den Mittelsieder b als Sumpfprodukt zu gewinnen. Der Energiebedarf ist gegenüber dem Grundprozess mit zwei vollständigen Kolonnen deutlich reduziert, wie aus dem Vergleich der Abb. 10.2-2 und der Abb. 10.2-8 zu ersehen ist. Beachtenswert ist, dass beide Arten von Seitenkolonnen, Verstärkungskolonne und Abtriebskolonne, zum gleichen Energiebedarf des Gesamtprozesses führen.

a/c-Pfad mit Seitenkolonne

Beim a/c-Pfad existieren an zwei Stellen Zweifachtrennungen, wie in Abb. 10.2-9 am Beispiel des Prozesses mit stofflicher Kopplung gezeigt ist. Sie treten in den

binären Gemischen *a-b* (rechte Seite) und *b-c* (Grundlinie des Konzentrationsdreiecks) auf.

Diese Zweifachtrennungen können vermieden werden, wenn man die obere Sektion der Kolonne C-2 auf die Kolonne C-1 aufsetzt und die untere Sektion der

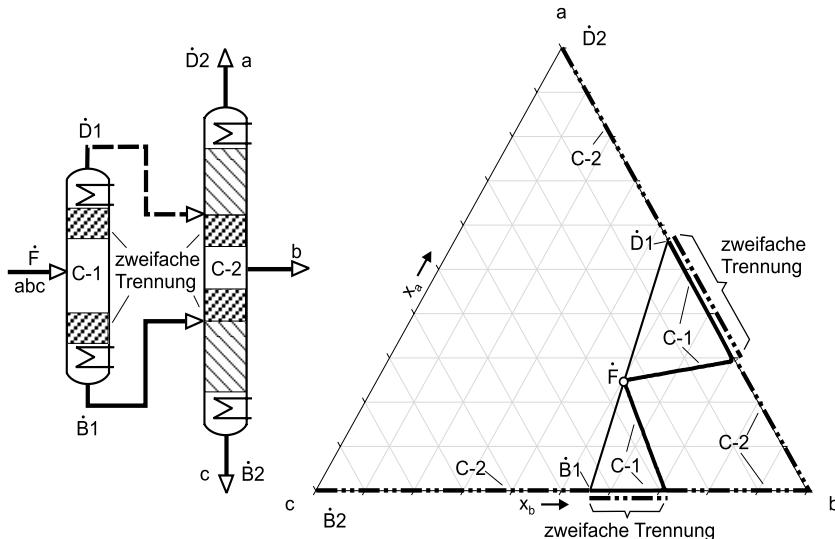


Abb. 10.2-9: Verfahrensschema und interne Konzentrationsprofile beim a/c-Pfad.

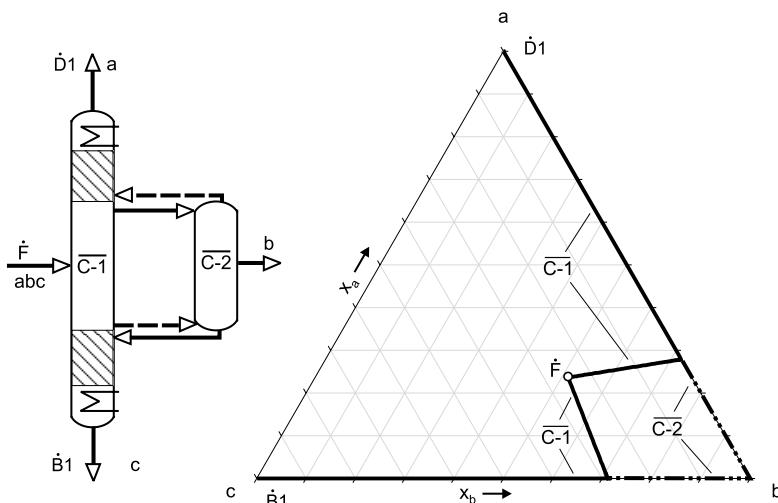


Abb. 10.2-10: Verfahrensschema und interne Konzentrationsprofile des a/c-Pfades mit Seitenkolonne.

Kolonne C-2 unter der Kolonne C-1 anordnet. Die sich dabei ergebenden Konzentrationsprofile in der Hauptkolonne C-1 und der Seitenkolonne C-2 sind in Abb. 10.2-10 dargestellt. In der Hauptkolonne existieren bezüglich der Komponente b zwei Konzentrationsmaxima. Genau an diesen Stellen werden die Feedströme für die Seitenkolonne entnommen.

Der Energiebedarf des a/c-Pfades mit Seitenkolonne ist im Dreieckdiagramm der Abb. 10.2-11 in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung dargestellt. Die Linien für $\dot{Q}_{\min}/(\dot{F} \cdot r) = \text{const.}$ zeigen zwei charakteristische Bereiche. Bei hohen Gehalten an Leichtsieder a im Feed verlaufen die gekrümmten Parameterlinien nach rechts unten. Die Werte des Mindestenergiebedarfs sind identisch mit denen der Abtrennung eines reinen Leichtsieders a aus dem ternären Gemisch, siehe Abb. 4.2.-31. Bei niedrigen Gehalten an Leichtsieder a verlaufen die Parameterlinien nach rechts oben. Die Werte des Mindestenergiebedarfs sind hier gleich denen bei der Abtrennung des Schwersieders c in einer Einzelkolonne, siehe Abb. 4.2.-32. Dies bedeutet, dass die Gewinnung des reinen Leichtsieders oder die Gewinnung des reinen Schwersieders maßgeblich für den Energiebedarf des gesamten Prozesses ist. Die Seitenkolonne, in der der reine Mittelsieder b abgetrennt wird, erfordert keine zusätzliche Energiezufuhr. Dadurch hat der a/c-Pfad mit Seitenkolonne im gesamten Konzentrationsbereich den geringsten Energiebedarf aller bisher behandelten Prozesse. Die Einsparung gegenüber den anderen Prozessen ist jedoch bei hohen Gehalten an Leichtsieder a bzw. bei hohen Gehalten an Schwersieder c nur sehr gering. Überdies ist der a/c-Pfad mit Seitenkolonne auch

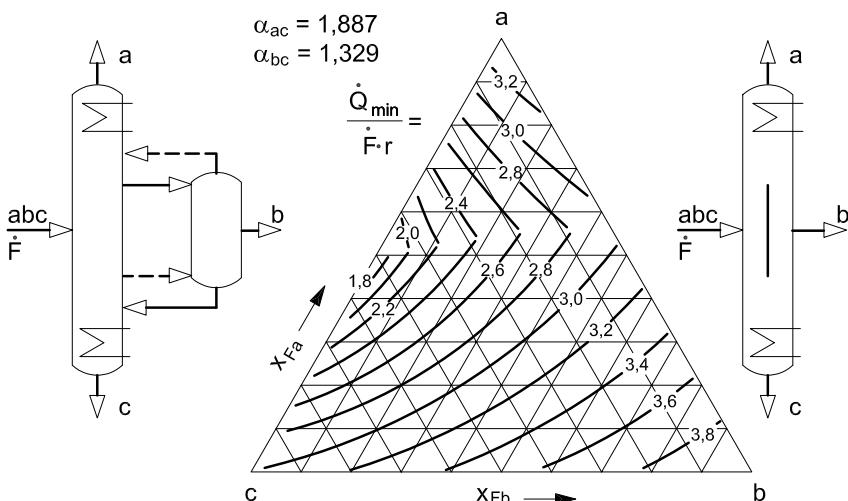


Abb. 10.2-11: Verfahrensschema und Energiebedarf des a/c-Pfades mit Seitenkolonne oder mit Trennwandkolonne.

günstiger als der a-Pfad oder der c-Pfad mit thermischer Kopplung (siehe Abschnitt 10.2.3).

Insgesamt ist festzustellen, dass die Verwendung von Seitenkolonnen sehr oft vorteilhaft ist. Seitenkolonnen werden beispielsweise bei den beiden wichtigsten und größten Rektifikationsprozessen, der Erdölraffination und der Luftzerlegung, technisch angewendet (Stichlmair u. Fair 1998).

Trennwandkolonnen

Trennwandkolonnen stellen im Prinzip lediglich eine apparative Modifikation der Prozesse mit Seitenkolonnen dar. Hierbei wird die Seitenkolonne direkt in die Hauptkolonne integriert, indem eine Sektion der Hauptkolonne durch eine vertikale Wand geteilt wird. Dies ist deshalb möglich und vorteilhaft, weil die Summe der molaren Dampfströme in allen Sektionen der Trennwandkolonne gleich groß ist und somit überall der gleiche Kolonnenquerschnitt benötigt wird. Abb. 10.2-12 zeigt für alle drei Trennpfade die Schemata der entsprechenden Trennwandkolonnen. Der Energiebedarf jeder der drei Trennwandkolonnen ist gleich dem des entsprechenden Pfades mit Seitenkolonne, wie er in Abb. 10.2-8 und Abb. 10.2-11 gezeigt ist.

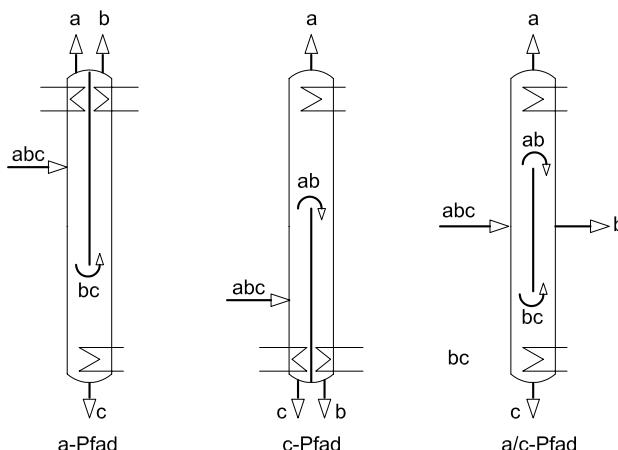


Abb. 10.2-12: Trennwandkolonnen für den a-Pfad (links), den c-Pfad (mitte) und den a/c-Pfad (rechts).

Von besonderer Bedeutung ist die Trennwandkolonne des a/c-Pfades, siehe Abb. 10.2-12, rechts (Kaibel 1987). Diese Kolonne hat im gesamten Konzentrationsbereich, besonders jedoch bei hohen Gehalten des Mittelsieders b , den niedrigsten

Energiebedarf. Derartige Trennwandkolonnen werden daher zunehmend industriell eingesetzt (Kaibel et al. 2003).

10.2.3 Thermische Kopplung

Neben der stofflichen Kopplung ist auch die thermische Kopplung von Kolonnen eine sehr effektive Maßnahme zur Reduzierung des Energiebedarfs von Trennprozessen. Im Prinzip wird dabei die Abwärme eines Apparates zur Beheizung eines anderen Apparates genutzt. Hierzu müssen sowohl die Wärmemengen als auch die Temperaturniveaus passen. Bei Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen kann das Temperaturniveau durch Veränderung des Betriebsdrucks angepasst werden. Nachteilig ist dabei, dass der Dampfdruck von Flüssigkeiten eine Exponentialfunktion der Temperatur ist. Dies bedeutet, dass in der Regel eine große Druckänderung vorgenommen werden muss, um eine gewünschte Temperaturänderung zu erzielen.

Multi-Stage-Flash-Prozess

Ein gutes Beispiel für die Anwendung der thermischen Kopplung in verfahrenstechnischen Prozessen ist der Multiple-Stage-Flash Prozess (MSF-Prozess) zur Gewinnung von Süßwasser aus Meerwasser. Im Prinzip könnte die Gewinnung von Süßwasser in einer einstufigen Destillation (Partialverdampfung) durchgeführt werden, da das gelöste Salz nicht flüchtig ist. Der Energiebedarf des Prozesses wäre jedoch wegen der großen Verdampfungsenthalpie von Wasser sehr hoch. Die Abb. 10.2-13 zeigt ein vereinfachtes Fließschema eines typischen MSF-Prozesses (Greig 1987). Das frische Meerwasser wird zunächst als Kühlmedium in den Verdampfungsstufen verwendet und dabei auf über 80 °C angewärmt. Die weitere Anwärmung auf etwa 90 °C erfolgt durch Fremddampf. Die eigentliche Verdampfung des Meerwassers erfolgt durch Druckabsenkung in typischer Weise 18 Stufen, wobei der Druck von 0,6 bar stufenweise auf 0,07 bar vermindert wird. In jeder Stufe erfolgt eine sog. Flashverdampfung. Der jeweils gebildete Dampf (salzfreies Wasser) wird mittels Meerwasser kondensiert und als Produktwasser ausgeschleust. Durch die prozessinterne Nutzung der Abwärme aus den Kondensatoren zur Anwärmung des Meerwassers wird der Energiebedarf etwa um den Faktor 7 reduziert. Pro Masse Produktwasser benötigt man also nur 1/7 der Verdampfungswärme von Wasser.

Derartige MSF-Anlagen zur Meerwasserentsalzung werden in sehr großen Einheiten gebaut. Ein einzelner Strang dieses Prozesses produziert über 1000 Kubikmeter Trinkwasser pro Tag, wobei Wärmeaustauschflächen von bis zu 80.000 m² installiert werden. Weltweit gibt es derzeit über 12.500 Anlagen zur Meerwasserentsal-

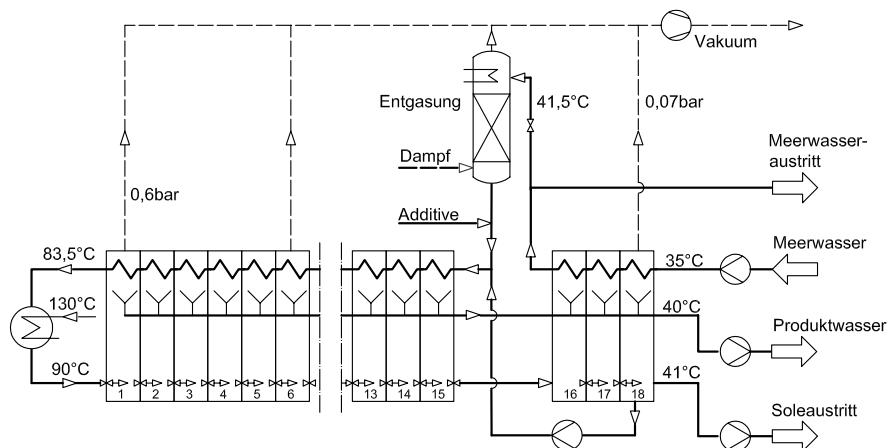


Abb. 10.2-13: MSF-Prozess zur Süßwassergewinnung aus Meerwasser.

zung, wobei der überwiegende Teil der Großanlagen den MSF Prozess nutzt (El Saie u. El Kafrawi 1989).

Thermische Kopplung von Kolonnen

Bei der thermischen Kopplung von Kolonnen wird die Wärmemenge, die am Kopfkondensator einer Kolonne anfällt, zur Beheizung des Sumpfes einer anderen

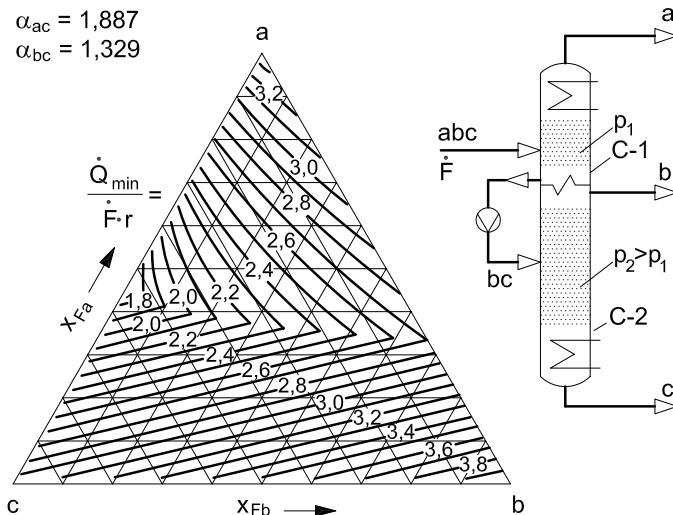


Abb. 10.2-14: Verfahrensschema und Energiebedarf des a-Pfades mit thermischer Kopplung.

Kolonne verwendet. Die Abb. 10.2-14 zeigt den Prozess und den Energiebedarf des thermisch gekoppelten a-Pfades zur Zerlegung eines ternären Gemisches.

Hier wird die Abwärme der Kolonne C-2, die bei der Siedetemperatur des Mittelsieders *b* anfällt, zur Beheizung des Sumpfes der Kolonne C-1, dessen Temperaturniveau der Siedetemperatur eines *b-c* Gemisches entspricht, verwendet. Am Sumpf der kombinierten Kolonne wird die größere Energiemenge der beiden Einzelkolonnen zugeführt, so dass im Allgemeinen eine der beiden Kolonnen mit einem erhöhten Energieeinsatz betrieben wird. Dies führt zu einer signifikanten Reduzierung der Zahl der Trennstufen. Die Parameterlinien $\dot{Q}_{min}/(\dot{F} \cdot r) = \text{const.}$ zeigen über der Feedzusammensetzung eine unterschiedliche Charakteristik, je nachdem, ob der Energiebedarf der Kolonne C-1 oder der Kolonne C-2 maßgeblich ist. Der Energiebedarf ist im Übergangsbereich, also bei mittleren Gehalten an Leichtsieder, am niedrigsten. Ein analoger Prozess ist in Abb. 10.2-15 für den c-Pfad gezeigt.

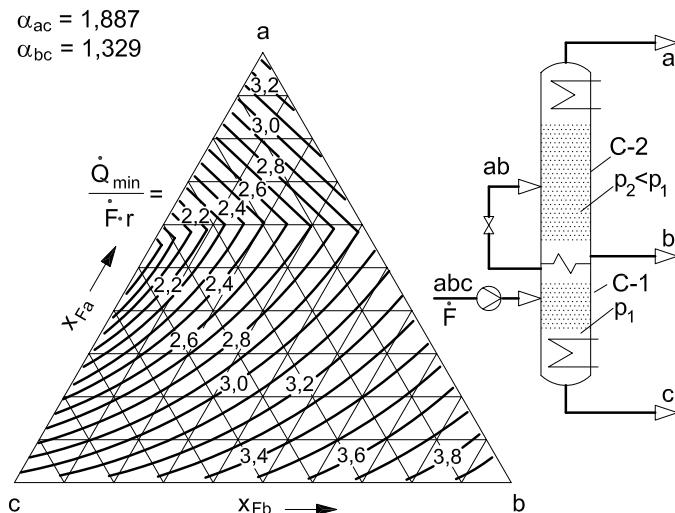


Abb. 10.2-15: Verfahrensschema und Energiebedarf des c-Pfades mit thermischer Kopplung.

Hinweis: Bei hohen Gehalten des Leichtsieders *a* im Feed ist gemäß Abb. 10.2-14 der Energiebedarf bei thermischer Kopplung gleich dem Energiebedarf des a/c-Pfades mit Seitenkolonne, siehe Abb. 10.2-11. Da die thermische Kopplung eine aufwendige Druckstufung erfordert, ist die Verwendung des a/c-Pfades mit Seitenkolonne (oder der Trennwandkolonne) der thermischen Kopplung vorzuziehen. Das gleiche gilt für die thermische Kopplung des c-Pfades.

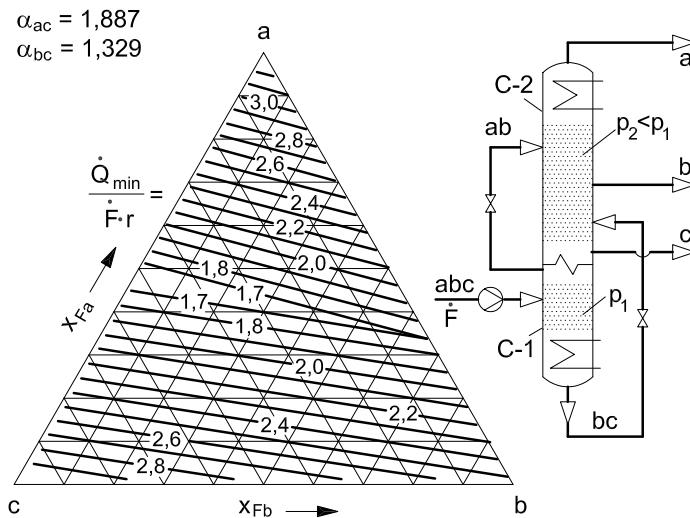


Abb. 10.2-16: Verfahrensschema und Energiebedarf des a/c-Pfades mit thermischer Kopplung.

Abb. 10.2-16 zeigt das Prozessschema und den Mindestenergiebedarf des a/c-Pfads mit thermischer Kopplung. Typisch ist auch hier die unterschiedliche Charakteristik der Parameterlinien. Der Energiebedarf des a/c-Pfads mit stofflicher und thermischer Kopplung hat von allen Prozessen den mit Abstand niedrigsten Energiebedarf. Bei mittleren Gehalten an Leichtsieder *a* muss bei dem betrachteten Beispiel das Feed nur etwa 1,7 mal im Gesamtprozess verdampft werden.

Pinchtechnologie

Das optimale Kombinieren von Wärmequellen und Wärmesenken innerhalb eines verfahrenstechnischen Prozesses ist eine relativ komplizierte Aufgabe. In großen Prozessen existieren bis zu 50 und mehr unterschiedliche Wärmequellen und Wärmesenken, deren Wärmemengen in Abhängigkeit von den jeweiligen Temperaturniveaus in optimaler Weise kombiniert werden sollen. Diese Aufgabe kann wesentlich erleichtert werden durch Anwendung der sog. Pinchtechnologie. Das ist im Prinzip eine altbekannte Methode, die seit langem in der Tieftemperaturverfahrenstechnik angewendet wird. Durch eine Reihe von Publikationen (Linnhoff 1983, Linnhoff u. Dhole 1983, Linnhoff u. Sahdev 1988) wurde diese Methode verfeinert und ausgeweitet und hat zwischenzeitlich Eingang in die gesamte Prozesstechnik gefunden. Mit Hilfe der Pinchtechnologie lässt sich dabei nicht nur ein optimaler innerer Wärmeverbund herbeiführen, sondern es können auch weitreichende Folgen für den gesamten Prozess gezogen werden. Beispielsweise kann damit festgelegt werden, ob Einsparungen an einzelnen Apparaten, beispielsweise Kolonnen,

sinnvoll sind. Auch die Anordnung von Wärmepumpen innerhalb eines gesamten Prozesses kann mit der Pinchtechnologie in optimaler Weise gestaltet werden.

10.3 Prozesse zur Zerlegung azeotroper Gemische

Besonders schwierig ist die Prozesssynthese, wenn das zu zerlegende Gemisch sog. Azeotropie enthält. Der Begriff „Azeotrop“ kommt aus dem Griechischen. Er setzt sich aus den Worten $\tauροποσ =$ die Art und Weise (hier Zusammensetzung), $\zetaω =$ kochen, sieden und $\alpha =$ Verneinung zusammen. Ein Gemisch mit azeotroper Zusammensetzung ändert beim Sieden seine Konzentration nicht. Der entstehende Dampf hat die gleiche Zusammensetzung wie die siedende Flüssigkeit. Diese Eigenschaft ist besonders ungünstig, da die Rektifikation gerade die Konzentrationsänderung beim Sieden als Trennprinzip nutzt. Gemische mit einem Azeotrop können somit nicht oder zumindest nicht sehr einfach durch Rektifikation in ihre Bestandteile zerlegt werden. Für andere Trennverfahren, wie z. B. Absorption oder Extraktion, stellen Azeotrope jedoch kein Hindernis dar.

Es gibt drei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, azeotrope Gemische durch Rektifikation in ihre Bestandteile zu zerlegen. Es sind dies:

- Prozesse mit Zweiphasenscheider zur Zerlegung von Heteroazeotropen (das sind Minimumazeotrope, die im Bereich einer Mischungslücke liegen),
- Druckwechselprozesse, wenn die Zusammensetzung des Azeotrops druckabhängig ist und
- Prozesse, die die Zerlegung unter Zuhilfenahme eines Zusatzstoffes (Entrainer) bewerkstellten.

Besonders leistungsfähig sind sog. Hybridprozesse, die neben der Rektifikation noch andere Trennverfahren verwenden, siehe Abschnitt 10.4.

10.3.1 Prozesse zur Zerlegung von Heteroazeotropen

Gemische, die in der flüssigen Phase eine Mischungslücke aufweisen, bilden oft - aber nicht immer - sog. Heteroazeotrope. Das sind Azeotrope, die innerhalb der Mischungslücke liegen. Da es im Bereich einer Mischungslücke stets zu einer Siedepunkterniedrigung kommt, sind Heteroazeotrope immer Minimumazeotrope. Diese Gemische lassen sich relativ einfach durch Verwendung von Rektifikation und Zweiphasenscheidung (Dekanter) trennen. Die Abb. 10.3-1 zeigt einen Prozess zur Zerlegung des Gemisches Wasser/Nitromethan, das im Bereich von etwa 35 bis 90% Wasser eine Mischungslücke in der flüssigen Phase aufweist. In diesem

Bereich verläuft die Gleichgewichtskurve im McCabe-Thiele-Diagramm horizontal. Am Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve mit der Diagonale liegt das Heteroazeotrop.

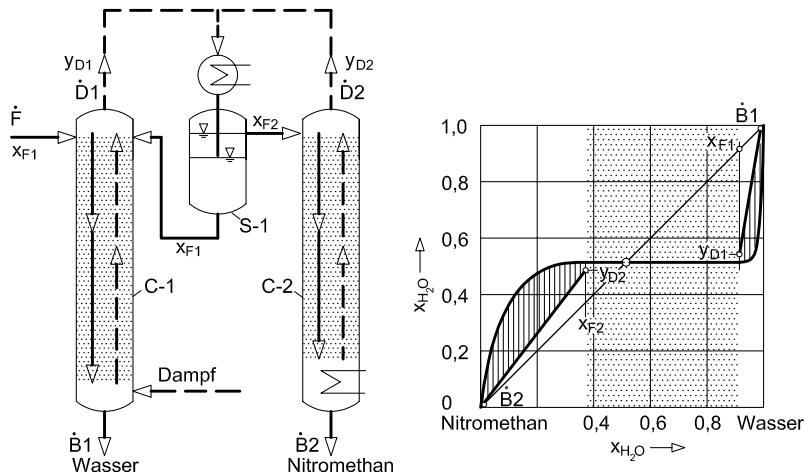


Abb. 10.3-1: Prozess zur Zerlegung eines binären Gemisches mit Heteroazeotrop.

Das Ausgangsgemisch, Wasser gesättigt mit Nitromethan, wird in die Abtriebskolonne C-1 eingespeist, in der am Sumpf reines Wasser anfällt (die Beheizung erfolgt dabei zweckmäßigerweise mit Direktdampf). Am Kopf fällt ein Dampfgemisch mit annähernd azeotroper Zusammensetzung an. Nach Kondensation bilden sich zwei flüssige Phasen, die im Dekanter S-1 getrennt werden. Die wasserreiche Phase wird in die Kolonne C-1 rezirkuliert. Die nitromethanreiche Phase gelangt in die Abtriebskolonne C-2, in der als Sumpfprodukt reines Nitromethan gewonnen wird. Die dampfförmige Kopffraktion $\dot{D}2$ hat annähernd die gleiche Zusammensetzung wie die Fraktion $\dot{D}1$ am Kopf der ersten Kolonne. Beide Dampfströme werden im gleichen Kondensator niedergeschlagen und das gebildete zweiphasige Flüssigkeitsgemisch im nachfolgenden Dekanter getrennt. Im Diagramm der Abb. 10.3-1 sind die Arbeitslinien für beide Kolonnen eingezeichnet.

Dieser Prozess ist sehr effektiv und wird daher sehr häufig technisch realisiert. Die Produkte, die Sumpffraktionen $\dot{B}1$ und $\dot{B}2$, werden durch Rektifikation mit hoher Reinheit gewonnen. Das Azeotrop, das für die Rektifikation eine Barriere darstellt, wird durch den Dekanter überwunden.

Die Abb. 10.3-2 zeigt einen Prozess zur Zerlegung des ternären Gemisches Aceton/Wasser/1-Butanol. Hier besteht die Besonderheit, dass das Aceton mit Wasser voll mischbar ist, während das 1-Butanol mit Wasser eine Mischungslücke mit Heteroazeotrop bildet. Von dem Heteroazeotrop verläuft eine Destillationsgrenze

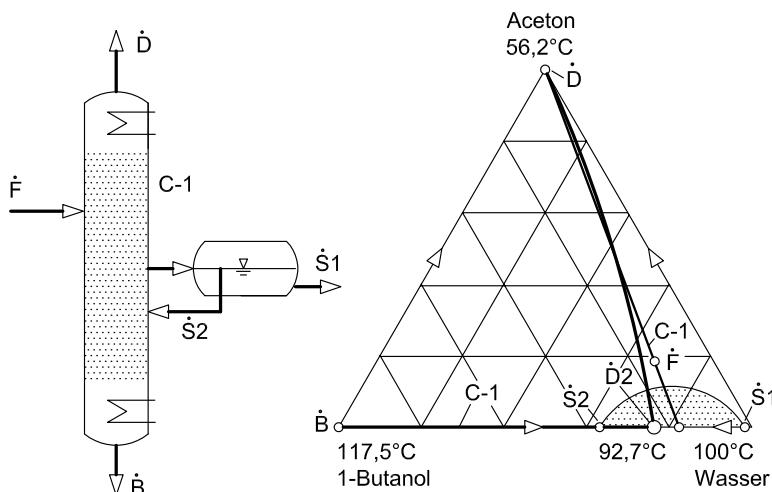


Abb. 10.3-2: Prozess zur Zerlegung eines Gemisches aus Wasser und organischen Substanzen ($p = 1 \text{ bar}$).

zum Leichtsieder Aceton. Das ternäre Ausgangsgemisch \dot{F} wird in die obere Sektion der Kolonne eingeleitet, in der reines Aceton als Kopffraktion gewonnen wird. Unter der Feedstelle reichern sich Wasser und 1-Butanol an. Diese Fraktion liegt im Bereich der Mischungslücke. Sie wird daher aus der Kolonne ausgeleitet und in einem Dekanter getrennt. Die wässrige Phase wird abgegeben, die organische Phase wird in dieselbe Kolonne zurückgeleitet, um als Sumpfprodukt den Schwer-sieder 1-Butanol in reiner Form abzutrennen.

Der in Abb. 10.3-2 dargestellte Prozess kann immer dann angewendet werden, wenn Wasser mit mehreren organischen Substanzen verunreinigt ist, von denen einige in Wasser voll und andere nur teilweise löslich sind.

10.3.2 Druckwechselrektifikation

Oftmals ist die Lage eines (homogenen) Azeotrops in signifikanter Weise vom Druck abhängig. Hier eröffnet sich die Möglichkeit, das Gemisch in zwei Kolonnen mit unterschiedlichen Betriebsdrücken auf rektifikativem Wege in die reinen Bestandteile zu zerlegen.

Die Abb. 10.3-3 zeigt einen entsprechenden Prozess zur Zerlegung des Gemisches Tetrahydrofuran/Wasser. Dieses Gemisch bildet ein Minimumazeotrop, das beim Druck von 1 bar bei etwa 80% THF und beim Druck von 8 bar bei etwa 60% THF liegt. Das Feed \dot{F} sei sehr wasserreich. Daher wird in der Kolonne C-1 beim Betriebsdruck von 1 bar am Sumpf reines Wasser abgetrennt. Die Zusammenset-

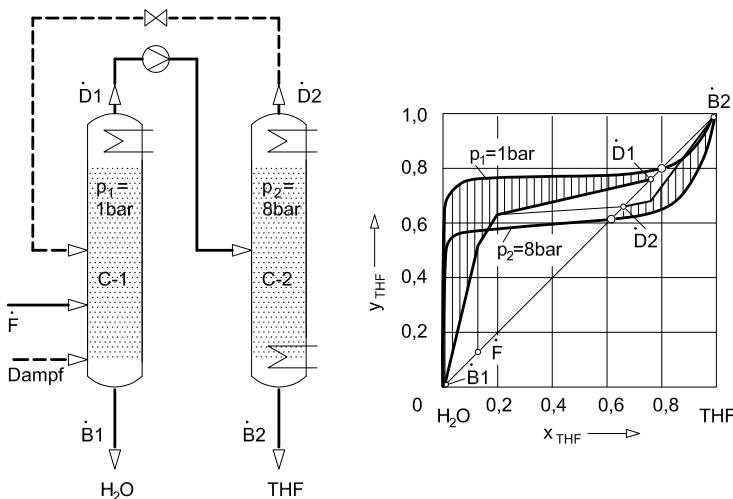


Abb. 10.3-3: Zerlegung eines Gemisches mit Minimumazeotrop durch einen Druckwechselprozess.

zung der Kopffraktion $\dot{D}1$ liegt knapp unter dem Azeotrop. Diese Fraktion wird nach Verdichtung auf 8 bar flüssig in die Kolonne C-2 eingeleitet. Die Feedzusammensetzung liegt in dieser Kolonne über dem Azeotrop, so dass als Sumpfprodukt reines Tetrahydrofuran gewonnen werden kann. Die Kopffraktion $\dot{D}2$, die knapp über dem Azeotrop liegt, wird - zweckmäßigerweise dampfförmig - in die Kolonne C-1 rezirkuliert. Da sich an jeder Einspeisestelle die internen Mengenströme ändern, besitzt die Arbeitslinie der Kolonne C-1 zwei Knickpunkte.

Tabelle 10.3-1: Beispiele von Stoffgemischen, die durch Druckwechselrektifikation zerlegt werden können.

Methylethylketon / Wasser (1bar/7bar)	Wasser / 2-Butanol
Methanol / Aceton (1bar/0,25bar)	Wasser / Isobutylalkohol
Methanol / Methylethylketon (1bar/7,6bar)	Ethanol / 2-Pentanon
Tetrahydrofuran / Wasser (1bar/7,6bar)	Methanol / 2-Butanon
Ethanol / Wasser	Hydrogenchlorid / Wasser (0,1bar/6bar)

Die Druckwechselrektifikation kann immer dann eingesetzt werden, wenn sich die Lage des Azeotrops bei variablem Druck signifikant ändert. Diese Eigenschaften weisen sehr viele Minimumazeotrope auf, aber auch einige Maximumazeotrope, wie beispielsweise das Gemisch Chlorwasserstoff/Wasser. Bei Systemen mit einem Maximumazeotrop werden im Gegensatz zu Abb. 10.3-3 die beiden Produkte als Kopffraktionen gewonnen. Die Tabelle 10.3-1 listet einige Stoffsysteme auf, die in technischen Anlagen durch Druckwechselrektifikation zerlegt werden.

10.3.3 Zerlegung azeotroper Gemische unter Verwendung eines Entrainers

Die Zugabe von Hilfsstoffen, meist als Entrainer bezeichnet, ist eine bewährte und oft praktizierte Möglichkeit zur Zerlegung azeotroper Gemische. Dies soll zunächst am Beispiel des Gemisches *a-b*, das ein Minimumazeotrop bildet, gezeigt werden. Als Entrainer *e* wird eine Substanz verwendet, die niedriger siedet als das Azeotrop.

Generalisierter Prozess

In diesem Fall verläuft vom Minimumazeotrop zum Leichtsieder eine Destillationsgrenze, die das Gemisch in zwei Felder aufteilt. Im linken Feld beginnen alle Destillationslinien beim Mittelsieder *b* und enden beim Entrainer *e*. Im rechten Feld beginnen alle Destillationslinien beim Leichtsieder *a* und enden ebenfalls beim Entrainer *e*. Das Feed \dot{F} liege rechts vom Azeotrop, also in dem Destillationsfeld, in dem die Substanz *a* als Sumpfprodukt abgetrennt werden kann. Diese Trennung wird in der Kolonne C-1 durchgeführt (Abb. 10.3-4). Das Kopfprodukt $\dot{D}1$ liegt in der Nähe des Azeotrops. Durch Hinzumischen des Entrainers bzw. einer entrainerreichen Fraktion wird die Destillationsgrenze übersprungen. Man erhält den Mischungspunkt $\dot{M}2$, der im linken Destillationsfeld liegt. In diesem Feld kann die Substanz *b* ebenfalls als Sumpfprodukt abgetrennt werden. Diese Trennung wird in der Kolonne C-2 durchgeführt. Die Kopffaktion $\dot{D}2$ liegt auf einer Geraden durch $\dot{M}2$ im konkaven Bereich der Destillationsgrenze. Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.2.2.2 (Abb. 4.2-25) kann $\dot{D}2$ so zerlegt werden, dass beide Fraktionen im rechten Destillationsfeld liegen. Die Kopffaktion $\dot{D}3$ wird als Entrainer in den Prozess zurückgeleitet. Die Sumpffaktion $\dot{B}3$ hat etwa die Zusammensetzung des Feeds \dot{F} . Sie wird in die Kolonne C-1 rezirkuliert.

Dieser generalisierte Prozess enthält drei Trennschritte, also Rektifikationen, und zwei Rückführungen. Eine Stoffbilanz um die Kolonnen C-2 und C-3 ergibt, dass der Strom $\dot{D}1$ in die Substanz *b* und die Fraktion $\dot{B}3$ zerlegt wird. Diese drei Zustände müssen also auf einer Geraden liegen, die in Abb. 10.3-4 gestrichelt gezeichnet ist.

Wichtig für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist es, dass die Menge an Entrainer, die im Prozess rezirkuliert wird, möglichst klein ist. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass eigentlich der Strom $\dot{D}2$ möglichst klein sein soll, da beide Fraktionen aus $\dot{D}2$ rezirkuliert werden. Entscheidend für die Menge von $\dot{D}2$ ist die Aufteilung von $\dot{M}2$ in eine Kopf- und eine Sumpffaktion in der Kolonne C-2. Die Strecke $D2M2$ soll möglichst groß sein. Die prozessinternen Kreisläufe sind folglich dann klein, wenn die Destillationsgrenze möglichst stark gekrümmmt ist und die

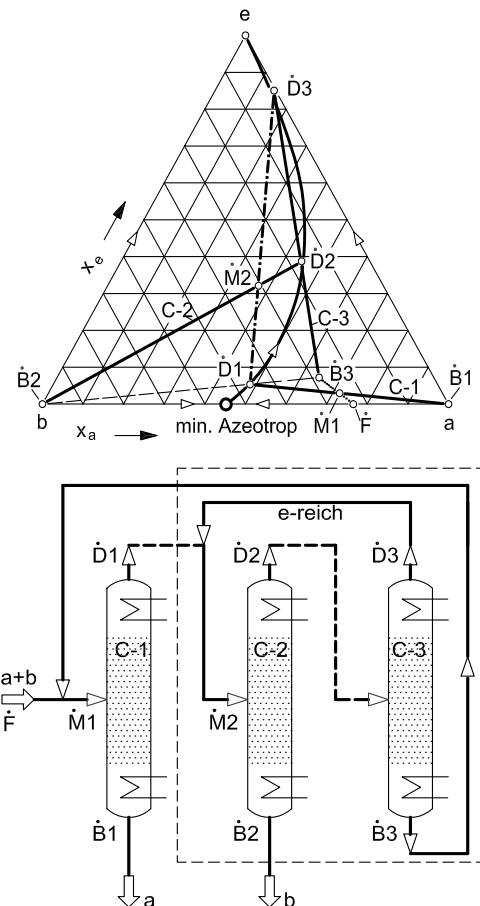


Abb. 10.3-4: Generalisierter Prozess zur Zerlegung eines binären Gemisches mit einem Minimumazeotrop unter Verwendung eines leichtsiedenden Entrainers (Stichlmair u. Fair 1998).

Lage des Mischstroms $\dot{M}2$ so gewählt wird, dass er möglichst weit von der Destillationsgrenze entfernt ist.

Dieser generalisierte Prozess kann auch auf ein Gemisch mit einem Maximumazeotrop angewendet werden. Hierzu muss das Verfahrensschema lediglich auf den Kopf gestellt werden und ein Schwersieder als Entrainer gewählt werden.

Kriterien zur Wahl des Entrainers

Der generalisierte Prozess ist nur möglich, wenn der Entrainer bestimmte Kriterien erfüllt. Allgemein gilt die Forderung, dass in dem mit dem Entrainer gebildeten Dreistoffgemisch die beiden in reiner Form zu gewinnenden Substanzen a und b

Anfangs- oder Endpunkte von Destillationslinien sein müssen. Nur in diesem Fall können diese Substanzen leicht aus dem Gemisch abgetrennt werden.

Zunächst wird angenommen, dass ein Gemisch mit einem Maximumazeotrop vorliegt. Das Azeotrop siedet also höher als die beiden reinen Substanzen a und b . An der rechten Dreieckseite in Abb. 10.3-5 (A) fällt also die Siedetemperatur in Richtung zu den Ecken a und b ab. Der Entrainer ist so zu wählen, dass auch im ternären Gemisch die Destillationslinien in der a -Ecke und in der b -Ecke enden. Diese Bedingung ist am einfachsten erfüllt, wenn der Entrainer ein Schwersieder ist. In diesem Fall beginnen alle Destillationslinien beim Schwersieder und enden entweder in der a -Ecke oder in der b -Ecke. Es muss somit eine Grenzdestillationslinie existieren, die das Gemisch in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Endpunkten der Destillationslinien aufteilt. Diese Grenzdestillationslinie stellt einen Bergkamm in der Siedefläche dar, der durch Rektifikation nicht überschritten werden kann, wie in Abschnitt 4.2.2.2 ausgeführt wurde.

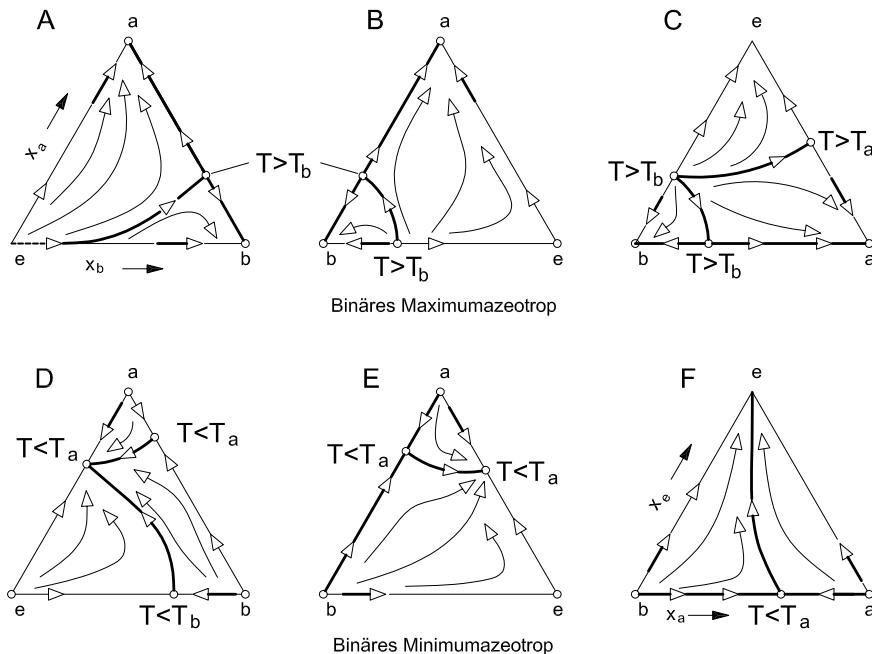


Abb. 10.3-5: Ableitung von Kriterien zur Wahl des Entrainers (Stichlmair u. Fair 1998).

Möchte man als Zusatzstoff einen Mittelsieder verwenden, so erhält man die in Abb. 10.3-5 (B) dargestellte Situation. Der Leichtsieder a hat eine niedrigere Siedetemperatur als der Entrainer e , und folglich ist, wie gefordert, die a -Ecke ein Endpunkt von Destillationslinien. Der Schwersieder b siedet hingegen höher als der Entrainer, und folglich ist die b -Ecke kein Endpunkt von Destillationslinien.

Die Substanz b kann somit nicht in einfacher Weise aus dem ternären Gemisch abgetrennt werden. Die b-Ecke wird offensichtlich nur dann ein Endpunkt von Destillationslinien, wenn der Entrainer e mit der Substanz b ein neues binäres Maximumazeotrop bildet. In ähnlicher Weise kann man ableiten, dass auch ein Leichtsieder als Entrainer verwendet werden kann, wenn er sowohl mit der Komponente a als auch mit der Komponente b neue, binäre Maximumazeotrope bildet, Abb. 10.3-5 C. Wichtig ist hierbei, dass zumindest eines der neugebildeten Azeotrope höher siedet als das gegebene Maximumazeotrop.

Im Falle eines binären Minimumazeotropes (Abb. 10.3-5, D bis F) sieden die beiden Substanzen a und b höher als das Azeotrop. Die a-Ecke und die b-Ecke müssen somit Anfangspunkte von Destillationslinien sein. Diese Forderung ist am einfachsten erfüllt, wenn der Entrainer e niedriger siedet als das zu trennende Minimumazeotrop (Abb. 10.3-5 F). Ein Mittelsieder eignet sich als Entrainer nur, wenn er mit der leichten Substanz a ein neues, niedriger siedendes Azeotrop bildet (Abb. 10.3-5 E). Ein Schwersieder kann als Entrainer nur verwendet werden, wenn er sowohl mit Substanz a als auch mit Substanz b neue Minimumazeotrope bildet, von denen mindestens eines niedriger als das vorgegebene Azeotrop siedet (Abb. 10.3-5 D).

Tabelle 10.3-2: Kriterien für die Wahl eines Entrainers für den generalisierten Prozess.

Art des Azeotrops	Eigenschaften des Entrainers
Maximumazeotrop:	Schwersieder. Mittelsieder, der mit dem Schwersieder ein neues binäres Maximumazeotrop bildet. Leichtsieder, der mit dem Schwersieder und dem Mittelsieder jeweils ein neues binäres Maximumazeotrop bildet.
Minimumazeotrop:	Leichtsieder. Mittelsieder, der mit dem Leichtsieder ein neues binäres Minimumazeotrop bildet. Schwersieder, der mit dem Leichtsieder und dem Mittelsieder jeweils ein neues binäres Minimumazeotrop bildet.

Damit erhält man die in Tabelle 10.3-2 formulierten Kriterien für die Wahl des Entrainers. Bildet das vorliegende Gemisch ein Maximumazeotrop, so ist der ideale Entrainer ein Schwersieder, der höher siedet als das Azeotrop. Ein Mittelsieder eignet sich als Entrainer nur, wenn er mit der schweren Komponente ein neues, höher-siedendes Maximumazeotrop bildet. Ein Leichtsieder muss zwei neue, binäre Maximumazeotrope bilden, wobei mindestens eines höher siedet als das vorliegende Azeotrop. Für ein Gemisch mit einem Minimumazeotrop ist als Entrainer ein Leichtsieder geeignet. Ein Mittelsieder muss mit der leichten Komponente ein niedriger siedendes Minimumazeotrop bilden. Ein Schwersieder eignet sich als Entrainer nur, wenn er mit beiden Komponenten des Ausgangsgemisches neue Minimumazeotrope bildet, wobei mindestens eines niedriger siedet als das Azeotrop des Ausgangsgemisches.

Man kann die Kriterien noch einfacher formulieren. Im generalisierten Prozess können nur Azeotrope der gleichen Art auftreten. Hat das Ausgangsgemisch ein Minimumazeotrop, so dürfen weitere Azeotrope ebenfalls nur Minimumazeotrope sein. Bildet das Ausgangsgemisch ein Maximumazeotrop, so dürfen eventuelle weitere Azeotrope nur Maximumazeotrope sein.

Vereinfachungen des generalisierten Prozesses

Es gibt eine Reihe von Trennprozessen, die nach dem generalisierten Schema arbeiten. Eine Vergleichsstudie mit industriell realisierten Prozessen zeigt jedoch, dass in sehr vielen Fällen einfachere Prozessmodifikationen angewendet werden. Der generalisierte Prozess besitzt ein sehr hohes Potential zur Prozessvereinfachung.

Zweikolonnen-Prozess

Eine sehr elegante Möglichkeit zur Prozessvereinfachung ergibt sich dann, wenn die Grenzdestillationslinie so stark gekrümmmt ist, dass sie teilweise mit einer Dreieckseite zusammenfällt. In diesem Fall ist das Produkt der Kolonne C-2 praktisch schon eine reine Substanz, so dass die Kolonne C-3 entfällt. Man benötigt dann für die Trennung nur zwei Kolonnen. Es gibt eine ganze Reihe von Stoffsystemen, die diese Vereinfachung ermöglichen. Hier soll nur ein industriell wichtiges Beispiel gezeigt werden, nämlich die Konzentrierung von verdünnter Salzsäure. Das Gemisch HCl-Wasser bildet ein Maximumazeotrop. Nach den Regeln zur Wahl des

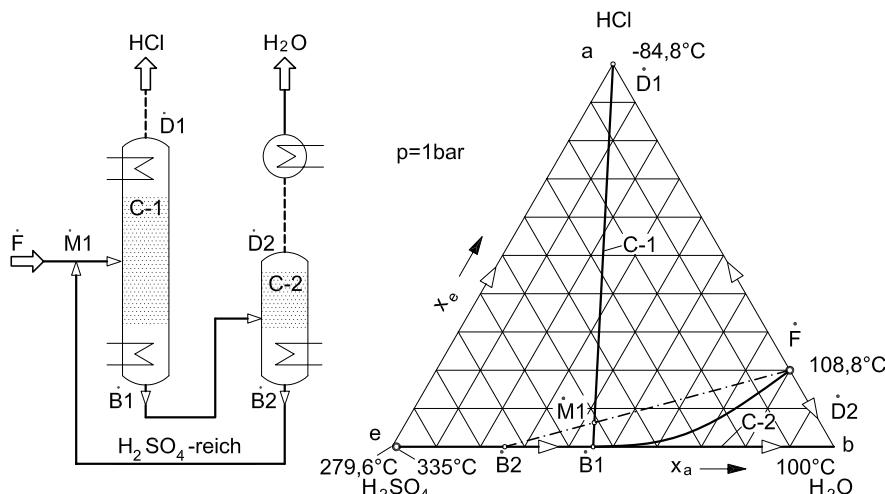


Abb. 10.3-6: Prozess zur Konzentrierung verdünnter Salzsäure unter Verwendung von Schwefelsäure.

Entrainers (siehe Tabelle 10.3-2) wird eine schwersiedende Substanz benötigt. Technisch verwendet wird Schwefelsäure. In diesem Dreistoffgemisch verläuft von der Schwefelsäure zum Maximumazeotrop eine Destillationsgrenze, die in der Siedefläche einen Berg Rücken darstellt. Diese Destillationsgrenze fällt im linken Bereich praktisch mit der Grundlinie des Konzentrationsdreiecks zusammen, wie in Abb. 10.3-6 gezeigt ist.

Das Feed habe etwa azeotrope Zusammensetzung. Es wird mit 75 prozentiger Schwefelsäure vermischt. Der Mischungspunkt $\dot{M}1$ liegt in dem Destillationsfeld, in dem HCl als Kopfprodukt abgetrennt werden kann. Das Sumpfprodukt liegt auf der Trenngrenze, also auf der Grundlinie des Dreiecks. In der nachfolgenden Trennung kann über Kopf reines Wasser abgetrennt werden. Das Sumpfprodukt ist konzentrierte Schwefelsäure, die als Entrainer in den Prozess zurückgeführt wird. Die Zerlegung ist also mit nur zwei Trennschritten möglich. Voraussetzung hierfür ist, dass der Mischungspunkt $\dot{M}1$ sehr weit links liegt, also dort, wo die Destillationsgrenze mit der mit der Dreieckssseite zusammenfällt. Die Menge an Entrainer, die im Prozess umläuft, muss also sehr groß sein.

Im praktischen Betrieb besteht bei diesem Prozess die Gefahr, dass sich hochsiedende Bestandteile des Feeds in der Fraktion $\dot{B}2$, die im Kreis gefahren wird, anreichern, da die beiden Produkte jeweils über Kopf abgegeben werden.

10.4 Hybridprozesse zur Zerlegung azeotroper Gemische

Eine besonders leistungsfähige Methode zur Prozessvereinfachung besteht darin, einen oder zwei der drei Trennschritte des generalisierten Prozesses nicht durch Rektifikation, sondern durch ein anderes Trennverfahren zu bewerkstelligen. Möglich sind unter anderem Zweiphasenscheider, Absorption, Desorption, Extraktion, Adsorption und Membranverfahren. Im Folgenden wird jeweils ein Beispiel für diese Prozessvarianten behandelt.

Azeotroprektifikation

Besonders effektiv zur Prozessvereinfachung ist die Verwendung eines Zweiphasenscheiders. Ein technisch wichtiges Anwendungsbeispiel ist die Alkoholabsolutierung (siehe Abb. 10.4-1). Das Gemisch Ethanol/Wasser bildet bekanntlich bei einem Ethanolgehalt von etwa 90 Mol-% ein Minimumazeotrop. Gemäß den Kriterien zur Wahl des Entrainers wäre ein Leichtsieder am besten als Zusatzstoff geeignet. In diesem Beispiel wird jedoch der Schwersieder Toluol verwendet. Allerdings bildet Toluol sowohl mit Wasser als auch mit Ethanol ein Minimumazeotrop, so

dass die Anforderungen an den Entrainer erfüllt sind. Zusätzlich bildet das Gemisch ein ternäres Azeotrop, das die niedrigste Siedetemperatur des gesamten Systems hat. Von den einzelnen binären Azeotopen verlaufen Destillationsgrenzen zum ternären Azeotrop. Dadurch wird das Gemisch in drei Destillationsfelder aufgeteilt, in denen jeweils eine der Substanzen als Sumpfprodukt abgetrennt werden kann.

Das Feed \dot{F} liegt in der Regel in dem Destillationsfeld, in dem Wasser als Sumpf- fraktion abgetrennt werden kann. Diese Trennung wird in der Kolonne C-1 durch-

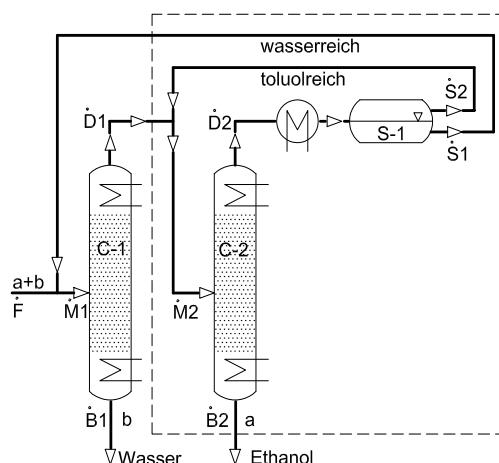
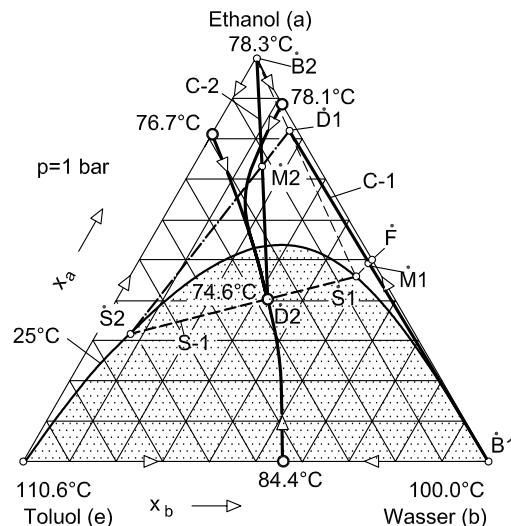


Abb. 10.4-1: Prozess zur Alkoholabsolutierung durch Azeotroprektifikation.

geführt. Die Kopffaktion $\dot{D}1$ liegt in der Nähe der Destillationsgrenze. Durch Hinzumischen einer toluolreichen Fraktion erhält man das Gemisch $\dot{M}2$, das im konkaven Bereich der Destillationsgrenze, die zwischen dem Ethanol-Wasser Azeotrop und dem ternären Azeotrop verläuft, liegt. Nach den in Abschnitt 4.2.2.2 (Abb. 4.2-25) gemachten Angaben können derartige Gemische in Fraktionen zerlegt werden, die auf der anderen Seite der Destillationsgrenze liegen. Die Zerlegung des Gemisches $\dot{M}2$ erfolgt in Kolonne C-2, wobei als Sumpfprodukt $\dot{B}2$ reines Ethanol gewonnen werden kann. Die Kopffaktion $\dot{D}2$ hat etwa die Zusammensetzung des ternären Azeotropes. Durch Abkühlen bilden sich zwei flüssige Phasen, die in einem Zweiphasenscheider S-1 getrennt werden. Die toluolreiche Phase $\dot{S}2$ wird in den Prozess als Entrainer zurückgeleitet. Die wasserreiche Phase $\dot{S}1$ wird in die Kolonne C-1 zurückgeführt.

Dieser Prozess enthält, wie der generalisierte Prozess, drei Trennschritte und zwei Rückführungen. Die dritte Kolonne des generalisierten Prozesses wird jedoch durch den Zweiphasenscheider ersetzt. Dies stellt eine ganz wesentliche Prozessvereinfachung dar. Voraussetzung ist jedoch, dass der Entrainer eine Mischungslücke bildet, die in Abb. 10.4-1 durch einen Grauton gekennzeichnet ist. Dieser Trick zur Prozessvereinfachung kann jedoch nur auf Minimumazeotrope angewendet werden, da im Prozess nur Azeotrope der gleichen Art auftreten dürfen und Azeotrope in einer Mischungslücke stets Minimumazeotrope sind.

Die Azeotroprektifikation wird sehr häufig angewendet. Tabelle 10.4-1 enthält eine kleine Auswahl von Stoffgemischen, die nach diesem Schema in industriellem Maßstab getrennt werden.

Tabelle 10.4-1: Stoffgemische, die durch Azeotroprektifikation zerlegt werden können.

Stoffgemisch	Entrainer	Stoffgemisch	Entrainer
Wasser / Ethanol	Benzol	Essigsäure / Ameisensäure	Chloroform
	Toluol	Wasser / Pyridin	Benzol
	Pentan		Toluol
	Trichlorethylen	Wasser / Essigsäure	Butylacetat
	Cyclohexan		Propylacetat
	Ethylacetat	Wasser / Propanol	Benzol
	Ethylether		

Extraktivrektifikation

Die Abb. 10.4-2 zeigt einen hybriden Prozess, in dem ein Trennschritt des generalisierten Prozesses durch Absorption bewerkstelligt wird. Ein wichtiges Anwendungsbeispiel ist wiederum die Alkoholabsolutierung. Da das Gemisch Ethanol/Wasser bei hohem Ethanolgehalt ein Minimumazeotrop bildet, kann aus dem was-

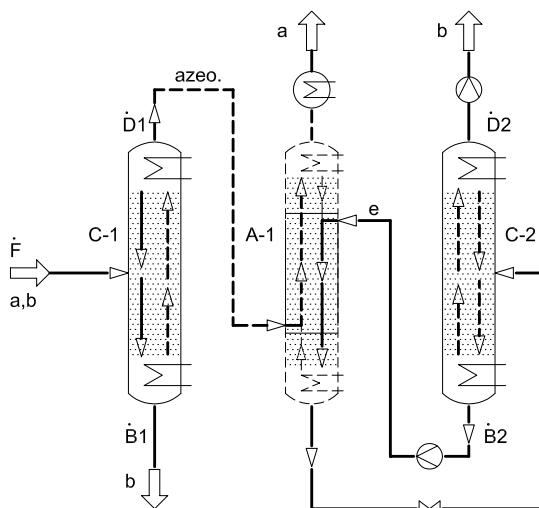


Abb. 10.4-2: Prozess zur Alkoholabsolutierung durch Extraktivrektifikation.

serreichen Feed der Großteil des Wassers als Sumpfprodukt ausgeschleust werden. Das Kopfprodukt $\dot{D}1$, das etwa zu 90% aus Ethanol besteht, wird dampfförmig einer Absorptionskolonne A-1 zugeführt, wo mit einem hygroskopischen Waschmittel, z. B. Ethylenglykol, das Wasser ausgewaschen wird. Am Kopf fällt wasserfreies Ethanol an. Das beladene Waschmittel wird in der Rektifizierkolonne C-2 regeneriert. Der Ethanoldampf am Kopf des Absorbers ist in der Regel mit Waschmitteldämpfen gesättigt, die durch Partialkondensation am Kopf des Absorbers abgetrennt werden können. Ebenso enthält das beladene Waschmittel am Sumpf des Absorbers neben Wasser auch noch Anteile an Ethanol. Diese werden durch Teilverdampfung abgetrennt.

Dieser Prozess, der in der Literatur fälschlicher Weise als Extraktivrektifikation bezeichnet wird, wird sehr oft industriell zur Zerlegung von Minimumazeotropen angewendet. Daneben wird er auch oft zur Zerlegung sehr engsiedender Gemische

Tabelle 10.4-2: Stoffgemische, die durch Extraktivrektifikation zerlegt werden können.

Stoffgemisch	Entrainer	Stoffgemisch	Entrainer
Butan / Butadien	Furfurol	Butylen / Isopren	Dimethylformamid
	Acetonitril	Aceton / Methanol	Wasser
	Dimethylacetamid	Chloroform/Methanol	Wasser
	n-Methylpyrrolidon	Tetrahydrofuran/H ₂ O	Dimethylformamid
Benzol / Cyclohexan	Anilin	Ethanol / Wasser	Ethylenglykol
	n-Methylpyrrolidon		wässrige Salzlösungen
	n-Formylmorpholin	Propylen / Propan	Acrylnitril

eingesetzt. Die Tabelle 10.4-2 gibt einige ausgewählte Beispiele für technische Anwendungen.

Trennung von Tetrahydrofuran und Wasser durch Rektifikation und Extraktion

Die Abb. 10.4-3 zeigt einen Prozess, der eine Kombination aus Rektifikation und Extraktion darstellt. Er wird industriell zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran, eingesetzt (Schoenmakers 1984). Dieses Gemisch bildet bei einem Wassergehalt von etwa 20 Mol-% ein Minimumazeotrop. Der Großteil des Wassers kann also als Sumpffraktion der Kolonne C-1 abgetrennt werden. Die Kopffraktion wird einem Extraktor zugeleitet, in dem mit konzentrierter, heißer Natronlauge, die sehr hygroskopisch ist, das restliche Wasser entfernt wird. Die Natronlauge wird anschließend in einem Verdampfer regeneriert. Die Kopffraktion, die neben Wasser auch THF enthält, wird in die erste Kolonne zurückgeleitet. Mit diesem Prozess erhält man günstigstenfalls 99 Ma.-%-iges THF (Schoenmakers 1984). Ist diese Produktqualität nicht ausreichend, so muss ein weiterer Rektifikationsschritt in der Kolonne C-2 vorgenommen werden.

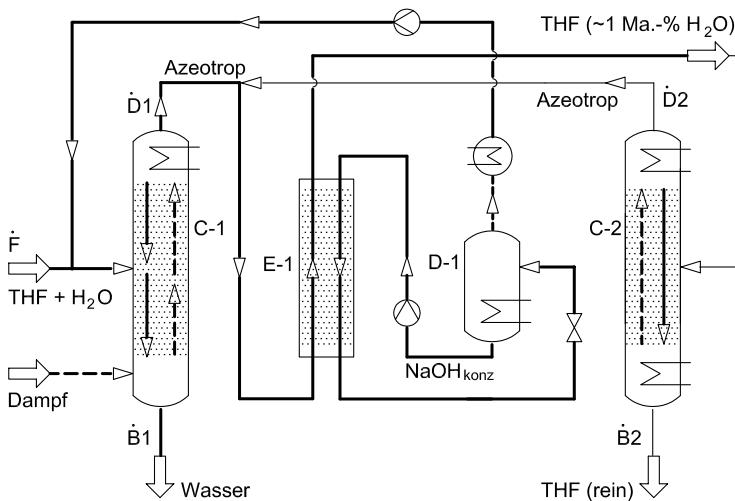


Abb. 10.4-3: Prozess zur Trennung des Gemisches Tetrahydrofuran/Wasser.

Konzentrierung verdünnter Salpetersäure durch Rektifikation und Desorption

Eine weitere Möglichkeit zur Prozessvereinfachung ist die Kombination von Rektifikation und Desorption (Abb. 10.4-4). Sie wird technisch unter anderem zur Salpetersäureaufkonzentrierung angewendet (Geriche 1973).

Wasser und HNO₃ bilden ein Maximumazeotrop. Der geeignete Entrainer ist also ein Schwersieder, beispielsweise Schwefelsäure. Die verdünnte Salpetersäure wird

in Kolonne C-1 vorkonzentriert und in der Kolonne C-2 mit dem Entrainer vermischt. Man erhält den Mischungspunkt $\dot{M}1$, der in dem Destillationsfeld liegt, in dem HNO_3 als Kopfprodukt abgetrennt werden kann. Das Sumpfprodukt liegt an der Destillationsgrenze. Mit Strippen durch Wasserdampf wird die Destillationsgrenze überschritten, und man erhält verdünnte Schwefelsäure (Fraktion $\dot{B}2$), die frei von HNO_3 ist. Diese Schwefelsäure wird in einem Verdampfer aufkonzentriert. Als Kopfprodukt fällt HNO_3 -freies Wasser an. Neben der Stripping mit Dampf ist

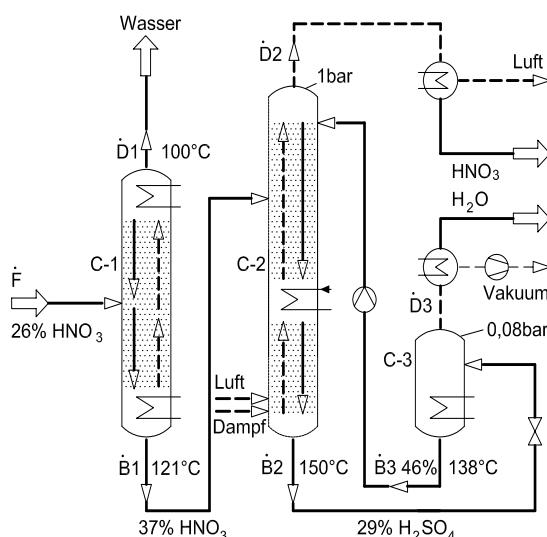
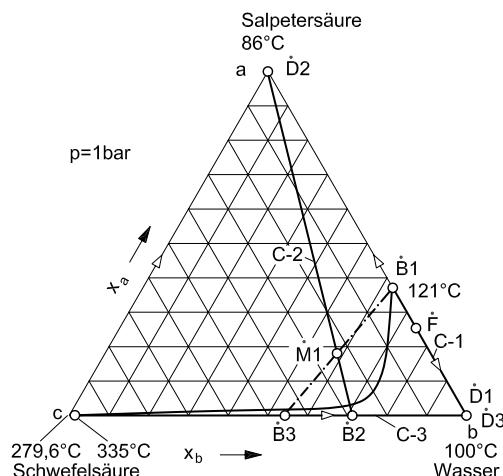


Abb. 10.4-4: Prozess zur Konzentrierung verdünnter Salpetersäure.

in diesem Prozess auch eine Stripping mit Luft erforderlich, um Stickoxide, die sich in siedender Salpetersäure stets bilden und die Flüssigkeit braun verfärbten, abzutrennen.

Alkoholabsolutierung durch Rektifikation und Adsorption

Die Kombination Rektifikation und Adsorption ist in Abb. 10.4-5 am Beispiel der Alkoholabsolutierung dargestellt (Westphal 1987). In der Kolonne C-1 wird der größte Teil des Wassers als Sumpfprodukt abgetrennt, so dass das Kopfprodukt annähernd azeotrope Zusammensetzung hat. Diese Fraktion wird nun dampfförmig einem Adsorber (z. B. Molekularsieb) zugeleitet, der selektiv das Wasser aufnimmt und damit das Azeotrop überwindet. Das reine Ethanol wird im Sumpf der Kolonne C-2 kondensiert und dann flüssig abgegeben. Bei diesem Prozess werden drei batchweise arbeitende Adsorber eingesetzt, die zyklisch jeweils die Betriebsweisen Adsorption, Regeneration und Druckaufbau durchlaufen. Die Regeneration erfolgt durch Strippen mit reinem Ethanol-Dampf bei verminderterem Druck. Dabei entsteht ein Ethanol/Wasser-Gemisch, das in der Kolonne C-2 in reines Wasser und Azeotrop zerlegt wird. Das Kopfprodukt mit azeotroper Zusammensetzung wird in der Kolonne C-1 als Rückfluss verwendet.

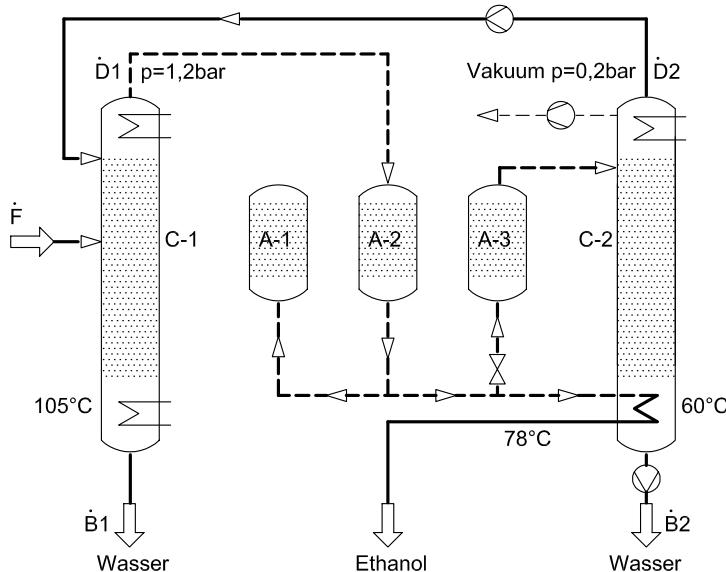


Abb. 10.4-5: Prozess zur Alkoholabsolutierung mittels Rektifikation und Adsorption.

Alkoholabsolutierung durch Rektifikation und Membrantrennung

Das letzte Beispiel zeigt die Kombination von Rektifikation und Pervaporation am Beispiel der Alkoholabsolutierung, Abb. 10.4-6.

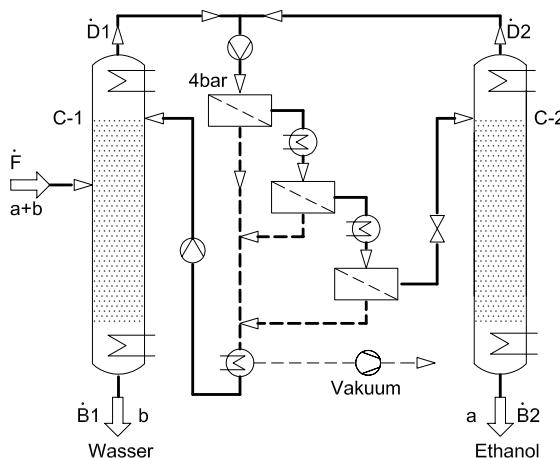


Abb. 10.4-6: Prozess zur Alkoholabsolutierung mittels Rektifikation und Permeation.

In der Kolonne C-1 wird der Großteil des Wassers als Sumpffraktion $\dot{B}1$ ausgeschleust. Die flüssige Kopffraktion $\dot{D}1$ wird auf etwa 4 bar verdichtet und einer Pervaporationseinheit zugeleitet, deren Membran bevorzugt Wasser permeieren lässt. Auf der Permeatseite wird ein Vakuum angelegt, so dass das Permeat verdampft. In technischen Anlagen werden meist 5 bis 7 derartige Einheiten in Reihe geschaltet. Zur Deckung der Verdampfungswärme muss vor jeder Einheit bis zum Siedepunkt aufgeheizt werden. Das Permeat wird kondensiert und in die Kolonne C-1 zurückgeführt. Das ethanolreiche Retentat wird der Kolonne C-2 zugeleitet, in der reiner Alkohol als Sumpfprodukt gewonnen werden kann. Die Kopffraktion hat etwa azeotrope Zusammensetzung und kann zur Pervaporationseinheit zurückgeleitet werden. Der Pervaporationsschritt wird also nur dazu benutzt, das Azeotrop zu überschreiten. Die Gewinnung der beiden reinen Substanzen Ethanol und Wasser erfolgt in bewährter Weise durch Rektifikation. Voraussetzung für die Anwendung dieses Prozesses ist die Verfügbarkeit von Membranen mit ausreichender Kapazität und Selektivität. Hierzu sind in jüngster Zeit wesentliche Fortschritte erzielt worden (Rautenbach u. Albrecht 1989).

10.5 Reaktivrektifikation

Unter Reaktivrektifikation versteht man die simultane Durchführung einer chemischen Reaktion (vorwiegend in der flüssigen Phase) und einer Rektifikation in einer Gegenstromkolonne. Die Grundlagen wurden in Abschnitt 4.2.2.4 behandelt.

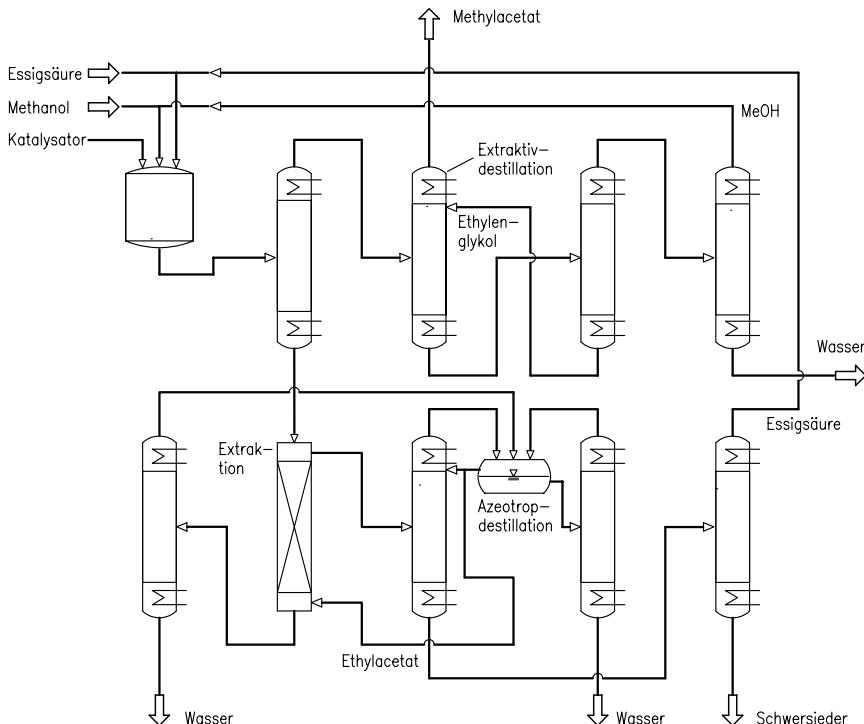


Abb. 10.5-1: Konventioneller Prozess zur Methylacetatsynthese.

Ein besonders gelungenes Beispiel der Reaktivrektifikation ist die Synthese von Methylacetat (und Wasser) aus Essigsäure und Methanol. Die Abb. 10.5-1 zeigt den konventionellen Prozess, der aus einem Reaktor und neun Kolonnen zur Produktaufbereitung besteht. In diesem sehr komplexen Prozess sind neben mehreren klassischen Rektifikationen eine Extraktivrektifikation mit Ethylen glykol, eine Azeotroprektifikation und eine Solventextraktion mit Ethylacetat enthalten (Siirola 1996).

Der simultane Prozess der Reaktivrektifikation ist in Abb. 10.5-2 dargestellt. Er besteht aus einer einzigen Kolonne und einem nachgeschalteten Verdampfer. Entscheidend ist für den Prozess, dass die beiden Edukte Essigsäure und Methanol getrennt von einander in die Kolonne eingespeist werden. Dabei muss die Einspei-

sestelle des Schwersieders Essigsäure deutlich über der des Leichtsieders Methanol liegen. Zwischen den beiden Feedstellen liegt die Zone der simultanen Reaktion und Rektifikation. Die maßgeblichen Vorgänge sind vergleichbar denen einer chemischen Absorption. Die Methanoldämpfe werden in der flüssigen Essigsäure zunächst physikalisch gelöst. In der flüssigen Phase erfolgt die chemische Reaktion, wobei das leichte Produkt in der Gegenstromkolonne nach oben wandert. Über der oberen Einspeisestelle liegt eine rein destillative Zone, in der das leichte Kopfprodukt Methylacetat aufgereinigt wird. Unter der unteren Feedstelle für das Methanol, das vorteilhafterweise dampfförmig eingeleitet wird, befindet sich ebenfalls eine rein destillative Sektion zur Abtrennung von Methanolresten aus dem Wasser, das als Sumpfprodukt abgegeben wird. Der nachgeschaltete Verdampfer trennt den flüssigen Katalysator (wenige Massenprozent an H_2SO_4) aus dem Wasser ab. Bei einer heterogenen Katalyse z. B. mit sauren Ionenaustauscherharzen kann dieser Prozessschritt entfallen.

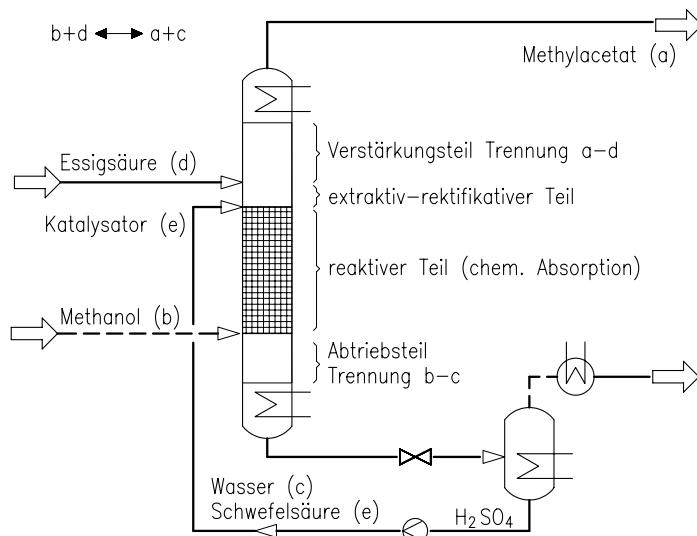


Abb. 10.5-2: Methylacetat-Synthese mittels Reaktivrektifikation (Frey 2001).

Der Vergleich der beiden Prozesse in Abb. 10.5-1 und Abb. 10.5-2 macht die großen Vereinfachungen, die mit der Reaktivrektifikation erzielt werden können, deutlich. Die Reaktivdestillation bietet sich immer dann an, wenn die chemische Reaktion gleichgewichtslimitiert ist, wenn also die gebildeten Reaktionsprodukte den weiteren Fortgang der Reaktion hemmen. Ferner sollte die Reaktion relativ schnell sein und bei mäßigen Drücken durchgeführt werden können.

Formelzeichen

$A - 1$		Absorber bzw. Adsorber
a		Substanz (Leichtsieder)
\dot{B}	$kmol/s$	Sumpffaktion
b		Substanz (Mittelsieder)
$C - 1$		Kolonne
c		Substanz (Schwersieder)
\dot{D}	$kmol/s$	Kopffaktion
$E - 1$		Wärmeaustauscher, Extraktor
e		Substanz (Entrainer)
\dot{F}	$kmol/s$	Feedstrom
\dot{G}	$kmol/s$	Gasstrom
\dot{L}	$kmol/s$	Flüssigkeitsstrom
\dot{M}	$kmol/s$	Mischstrom
\dot{Q}	kJ/s	Wärmestrom
p_0	bar	Druck
p	bar	Dampfdruck
r	$kJ/kmol$	Verdampfungsenthalpie
\dot{S}		Fraktion aus Dekanter
$S - 1$		Dekanter
t	$^{\circ}C$	Temperatur
x		Molanteil in der Flüssigkeit
x_g		Massenanteil in der Flüssigkeit
y		Molanteil im Gas
y_g		Massenanteil im Gas

Griechische Symbole

$$\alpha \quad \text{Relative Flüchtigkeit } \alpha_{ac} \equiv p_a^0 / p_c^0$$

Literaturverzeichnis

Kapitel 1

Allgemein

Baehr, H. D.: Thermodynamik, 7. Auflage, Springer (1989)

D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, 3. Aufl., Springer (1967)

DECHEMA Chemistry Data Series, Dechema Frankfurt, Bände 1-15

Gmehling, J.; Kolbe, B.: Thermodynamik, 2. Aufl., VCH Weinheim (1992)

International Critical Tables Vol. IV, Mc-Graw-Hill, New York (1933)

Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, Springer

Laskowski, J. S.; Ralston, J. (editors): Colloid Chemistry in Mineral Processing, Vol. 12, Elsevier (1992)

Linke, W. F.: Solubilities: Inorganic and metal-organic compounds; a compilation of solubility data from the periodical literature; a revision and continuation, origin. by Seidell, A. and Linke, W.F., Am.Chem.Soc. Washington (1958) Band 1 und (1965) Band 2

Mayinger, F.; Stephan, K.: Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen, Bd. 1 & 2, Springer (1992)

Perry, R. H.; Chilton, C. H.: Chemical engineers handbook, 5th ed. New York, Tokyo, McGraw Hill, Kogakuscha (1973)

Prausnitz, J.; Lichtenhaller, R.; Gomes, E.: Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria, PTR Prentice-Hall (1986)

VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmetübergang / Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 9. Aufl., Springer (2002)

Walas, S. M.: Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth (1985)

Speziell

Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M.: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, AIChE J. 21 (1975), S. 116-128

Bosnjakovic, F.: Technische Thermodynamik Tl. 2, 4. Aufl., Steinkopff, Dresden (1965), S. 114

Cerofolini, G. F.: Adsorption and Surface Heterogeneity, Surface Science 24 (1971), S. 391-403

Cerofolini, G. F.: On the Choice of the Condensation Pressure in the Condensation Approximation, Surface Science 47 (1975), S. 469-476

Brunauer, S.; Deming L. S.; Deming, E.; Teller, E.: On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), S. 1723-1732

Eiden, U.: Über die Einzel- und Mehrstoffadsorption organischer Dämpfe auf Aktivkohle, Ph.D. Thesis Universität Karlsruhe (1989)

Förg, W.; Stichlmair, J.: Die Gewinnung von Rein-Wasserstoff aus Gemischen mit leichten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe tiefer Temperaturen, Kälte-technik-Klimatisierung, 21 (1969)4, S. 104-110

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.: Vapor-liquid equilibria using UNI-FAC, Elsevier, Amsterdam (1977)

Funakubo, E.; Nakada, S.: Jpn. Coal Tar (1950), S. 201

Hasselblatt, M.; Z. Phy. Chem. 83 (1913), S. 1

Hecht, G. et al.: Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten, VEB Dt. Verl. f. Grundstoffind Leipzig (1966), S. 32 ff. und S. 68 f.

Hougen, O. A.; Watson, K. M.; Ragatz, R. A.: Chemical process principles, 2nd ed., Vol. 2: Thermodynamics, Wiley, New York (1959)

Kaul, B. K.: Modern Vision of Volumetric Apparatuses for Measuring Gas-Solid Equilibrium Data, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), S. 928-933

Margules, M.: Sitz.-Ber. Akad. Wiss. (Wien), math. naturwiss. Kl. 104 (1895) S. 1243, zit in (Schmidt et al. 1977), S. 144

Markmann, B.: Zur Vorhersagbarkeit von Adsorptionsgleichgewichten mehrkomponentiger Gasgemische, Ph.D. Thesis, TU München (1999)

Matschke, Thodos: J. Chem. Eng. Data 7 (1962) Nr. 2

Maurer, S.: Prediction of Single-Component Adsorption Equilibria, Ph.D. Thesis, TU München (2000) (Herbert Utz, Wissenschaft, München, 2000)

Maurer, S.; Markmann, B.; Mersmann, A.: A Priori Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten, Chem. Ing. Tech. 70 (1998), S. 1104-1105

Meissner: Chem. Eng. Progr. 45 (1949), S. 149-153, zit. in (Perry und Chilton 1973), S. 226 f.

Mersmann, A.; Fill, B.; Maurer, S.: Single and Multicomponent Adsorption Equilibria of Gases, VDI Fortschrittsbericht Reihe 3 Nr. 735, VDI Verlag, Düsseldorf (2002)

Moon, H.; Tien, C.: Further Work on Multicomponent Adsorption Equilibria Calculations based on the Ideal Adsorbed Solution Theory, Ind. Chem. Res. 26 (1987), S. 2042 ff.

Myers, A. L.; Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption, AIChE J. 11 (1965), S. 121-127

O'Brian, J.; Myers, A. L.: Physical Adsorption of Gases on Heterogenous Surfaces, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1984) 80, S. 1467-1477

O'Brian, J.; Myers, A. L.: Rapid Calculations of Multicomponent Adsorption Equilibria from Pure Isotherm data, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985), S. 1188-1191

Ogata, Y.; Tsuchida, M.: Ind. Eng. Chem. 49 (1957), S. 415, zit. im VDI Wärmeatlas Kap. 7

Polaczkowa, W. et al.: Preparatyka organiczna, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa (1954)

Quesel, U.: Untersuchungen zum Ein- und Mehrkomponentengleichgewichten bei der Adsorption von Lösungsmitteldämpfen und Gasen an Aktivkohle und Zeolithen, Ph.D. Thesis, TH Darmstadt (1995)

Reinhold, H.; Kircheisen, M.: J. Prakt. Chem. 113 (1926), S. 203 und S. 351

Renon, H.; Prausnitz, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, J. Am. Inst. Chem. Eng 14 (1968), S. 135-144

Rittner; Steiner: Die Schmelzkristallisation von organischen Stoffen und ihre großtechnische Anwendung, Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985)2, S. 91-102

Rozeboom, H. W. B.: Z. Phys. Chem., Leipzig, 10 (1982), S. 145

Rudzinsky, W.; Everett, D. H.: Adsorption of Gases on Heterogenous Surfaces, Academic Press, London (1992)

Sakuth, M.: Messung und Modellierung binärer Adsorptionsgleichgewichte, PhD Thesis, Universität Oldenburg (1993)

Schildknecht, H.: Zonenschmelzen, Verlag Chemie, Weinheim (1964)

Schmidt, E.; Stephan, K.; Mayinger, F.: Technische Thermodynamik, 11. Aufl. Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, Springer (1977)

Sievers, W.: Über das Gleichgewicht der Adsorption in Anlagen zur Wasserstoffgewinnung, Ph.D. Thesis, TU München (1993)

Szepesy, L.; Illes, V.: Adsorption of Gases and Gas Mixtures, II. Measurement of the Adsorption Isotherms of Gases on Active Carbon under pressures of 1 to 7 atm, Acta Chim. Hung. 35 (1963), S. 53-60

Thiesen: Z. phys. Chem. 107 (1923), S. 65-73, zit. in Große, L.: Arbeitsmappe für Mineralölingenieur, J2, VDI-Verlag Düsseldorf

van Laar, J. J.: Die Thermodynamik einheitlicher und binärer Gemische, Groningen (1935), zit. in (Schmidt et al. 1977), S. 144

Wilson, G. M.: J. Amer. Soc. Chem. 86 (1964), S. 127, zit. in (Schmidt et al. 1977), S. 144

Watson: Ind. End. Chem. 35 (1943), S. 398, zit. in (Perry und Chilton 1973), S. 239

Kapitel 2

Anderson, B.: Pressure drop in ideal fluidization, Chem. Eng. Sci. 15 (1961), S. 276/297

Brauer, H.: Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen, VDI-Forsch.-Heft 457, VDI-Verlag, Düsseldorf 1956

Einenkel, W.-D.; Mersmann, A.: Erforderliche Drehzahl zum Suspendieren in Rührwerken, Verf.-Tech. 11 (1977), S. 90/94

- Feind, K.: Strömungsuntersuchungen bei Gegenstrom von Rieselfilmen und Gas in lotrechten Rohren, VDI-Forsch.-Heft 481. VDI-Verlag Düsseldorf 1960
- Grassmann, P.: Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenier-Technik, Sauerländer, Aarau 1961
- Haas, U.; Schmidt-Traub, H.; Brauer, H.: Umströmung kugelförmiger Blasen mit innerer Zirkulation, Chem.-Ing.-Tech. 44 (1972), S. 1060/1067
- Hadamard, J. M.: Mouvement permanent lent d'une liquide et visqueuse dans un liquide visqueux, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 152 (1911), S. 1735 /1738
- Hinze, J. O.: Turbulence, Mc Gray Hill, New York 1975
- Käppel, M.: Entwicklung und Anwendung einer Methode zur Messung des Mischungsverlaufes bei Flüssigkeiten, Dissertation TU München 1976
- Kolmogoroff, A. N.: Sammelband zur statistischen Theorie der Turbulenz. Akademie-Verlag, Berlin 1958
- Mersmann, A.: Auslegung und Maßstabsvergrößerung von Blasen- und Tropfensäulen, Chem.-Ing. Techn. 49 (1977), S. 679/691
- Mersmann, A.; Einenkel, W.-D.; Käppel, M.: Auslegung und Maßstabvergrößerung von Rührapparaten, Chem.-Ing.-Techn. 47 (1975), S. 953/964
- Mersmann, A.: Volumenanteil der dispersen Phase in Sprühkolonnen sowie Blasen- und Tropfensäulen, Verf. Techn. 12 (1978), S. 426/429
- Mersmann, A.; Grossmann, H.: Dispergieren im flüssigen Zweiphasensystem. Chem.-Ing.-Techn. 52 (1980), S. 621
- Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer Verlag, Berlin 1986
- Mersmann, A.; Werner, F.; Maurer, S.; Bartosch, K.: Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions, Chem. Eng. Process. 37 (1998), S. 503/510
- Nusselt, W.: Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. VDI-Z. 60 (1916), S. 541/569, zit. in: VDI-Wärmeatlas, 2. Aufl. S. Ja 1, VDI-Verlag, Düsseldorf 1974
- Reh, L.: Das Wirbeln von körnigem Gut im schlanken Diffusor als Grenzzustand zwischen Wirbelschicht und pneumatischer Förderung, Dissertation, TH Karlsruhe 1961

Ruff, K.; Pilhofer, Th.; Mersmann, A.: Vollständige Durchströmung von Lochböden bei der Fluid-Dispergierung, Chem.-Ing.-Techn. 48 (1976), S. 759/764

Rybczynski, W.: Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium, Bull. Int. Acad. Sci. Cracovic A (1911), S. 40/46

Stichlmair, J.: Dimensionierung des Gas/Flüssigkeit-Kontaktapparates Bodenkolonne, Verlag Chemie, Weinheim 1978

von Heuven, J. W.; Beek, W. J.: Vergrotingsregels for turbulente vloeistof-vloeistof-dispersies in geroerde vaten, Chem.-Ing.-Tech. 42 (1970), S. 52/60

Voit, H.; Zeppenfeld, R.; Mersmann, A.: Calculation of Primary Bubble Volume in Gravitational and Centrifugal Fields, Chem. Eng. Technol. 10 (1987), S. 99/103

Wilhelm, R. H.; Kwauk, M.: Fluidisation of solid particles, Chem. Eng. Progr. 44 (1948), S. 201/ 208

Kapitel 3

Allgemein

Baehr, H. D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, Springer (1998)

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: Transport Phenomena, 2nd ed., Wiley (2002)

Cussler, E.: Diffusion -Mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press (1997)

Gröber, H.; Erk, S.; Grigull, U.: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 3. Aufl., Springer (1981)

Hausen, H.: Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom, Springer (1976)

Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer (1986)

Schlünder, E. U.; Martin, H.: Einführung in die Wärmeübertragung, 8. Aufl., Vieweg (1995)

Schlünder, E. U.: Einführung in die Stoffübertragung, 2. Aufl., Vieweg (1996)

Taylor, R.; Krishna, R.: Multicomponent mass transfer, Wiley series in chemical engineering, Wiley (1993)

VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmetübergang / Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 9. Aufl., Springer (2002)

Wesselingh, J. A.; Krishna, R.: Mass transfer, 1. publ, Horwood New-York, (1990)

Speziell

Bandel, J.; Schlünder, E. U.: Pressure drop and heat transfer by vaporization of boiling refrigerants in a horizontal pipe, Int. Symp. Recent Developments in Heat Exchangers, Trogir (1972)

Chawla, J. M.: Wärmeübergang und Druckabfall in waagrechten Rohren bei der Strömung von verdampfenden Kältemitteln, VDI-Fortschr.-Heft Nr. 523 (1967)

Chawla, J. M.: Impuls- und Wärmeübertragung bei der Strömung von Flüssigkeits/Dampf-Gemischen, Chem. Ing. Tech. 44 (1972), S. 118-120

Haffner, H.: Wärmetübergang an Kältemittel bei Phasenverdampfung, Filmverdampfung und überkritischem Zustand des Fluids, Bundesminist. f. Bildg. & Wiss. Bonn (1970), S. 70-24, zitiert im VDI-Wärmeatlas Ha 1

Hausen, H.: Neue Gleichung für die Wärmeübertragung bei freier oder erzwungener Strömung, Allg. Wärmetech. 9 (1959), S. 75-79

Kast, W.; Krischer, O.; Reinicke, H.; Wintermantel, K.: Konvektive Wärme- und Stoffübertragung, Springer (1974)

Krischer, O.; Kast, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 3. Aufl. Springer (1978)

Kutateladse, S. S.: Kritische Wärmestromdichte bei einer unterkühlten Flüssigkeitsströmung (russ). Energetika 7 (1959), S. 229-239, zitiert im VDI-Wärmeatlas Ha 2

Mersmann, A.; Wunder, R.: Heat transfer between a dispersed system and a vertical heating or cooling surface, 6. Int. Heat Transfer Conf. Toronto, Nat. Res. Counc. Canada Vol. 4 (1978), S. 31-36

Nusselt, W.: Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes, VDI-Z. 60 (1916), S. 541-546 und S. 569-575, zitiert im VDI-Wärmeatlas A 32

Pohlhausen, E.: Der Wärmeaustausch zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten mit kleiner Reibung und kleiner Wärmeleitung, Z. ang. Math. Mech. 1 (1921), S. 115-121

Saunders, O. H.: The effect of pressure upon natural convection in air, Proc. Roy. Soc. London (A) 157 (1936), S. 278-291

Saunders, O. H.: Natural convection in liquids, Proc. Roy. Soc. London (A) 172 (1939), S. 55-71

Schmidt, E.; Beckmann, E.: Das Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld vor einer wärmeabgebenden senkrechten Platte bei natürlicher Konvektion, Tech. Mech. Thermodyn. 1 (1930), S. 341-349

Schlünder, E. U.: Über eine zusammenfassende Darstellung der Grundgesetze des konvektiven Wärmeüberganges, Verf.-Tech. (1970), S. 11-60

Schlünder, E. U.: Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung, Vieweg (1972)

Schlünder, E. U.: Einführung in die Stoffübertragung, Vieweg (1996)

Stephan, K.: Beitrag zur Thermodynamik des Wärmeüberganges beim Sieden, Abh. deutsche Kältetech. Verein, Nr. 18, Karlsruhe, Müller (1964); vergl. auch Chem. Ing. Tech. 35 (1963), S. 775-784, zitiert im VDI-Wärmeatlas Ha 1

Stephan, K.: Wärmeübergang und Druckabfall bei nicht ausgebildeter Laminarströmung in Rohren und ebenen Spalten, Chem.-Ing.-Tech. 31 (1959), S. 773-778

Kapitel 4

Billet, R., Schultes, M.: Predicting Mass Transfer in Packed Columns, Chem. Eng. Technol. 16 (1993), S. 1/9

Bravo, J. L.; Fair, J. R.: Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation Columns, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (1982) Nr. 1, S. 162/170

Engel, V.: Fluidodynamik in Packungskolonnen für Gas-Flüssig-Systeme, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr. 605, VDI-Verlag, Düsseldorf 1999

Fair, J. R.: How to predict sieve tray entrainment and flooding, Petro/Chem. Eng. 33 (1961), Nr. 10, S. 45/52

Fair, J. R.: Distillation: King in Separations, Chem. Processing (1990) No. 9, S. 23/31

- Fair, J. R.: Gas Absorption and Gas-Liquid System Design, in: Perry, R. H; Green, D. W.; Maloney, J. D.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York 1997, S. 14-1/14-98
- Frey, T.; Nierlich, F.; Pöpken, T.; Reusch, D.; Stichlmair, J.; Tuchlenski, A.: Application of Reactive Distillation and Strategies in Process Design, in: Sundmacher, K.; Kienle, A.: Reactive Distillation, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- Frey, Th.; Stichlmair, J.: Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation, Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) Nr. 11, S. 1373/1381
- Geipel, W.; Ulrich, H.-J.: Füllkörper-Taschenbuch, Vulkan-Verlag, Essen 1991
- Gmehling, J.; Onken, U.: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I ff, Dechema, Frankfurt 1977 ff.
- Hoek, P. J.; Wesselingh, J. A.; Zuiderweg, F. J.: Small Scale and Large Scale Liquid Maldistribution in Packed Columns, Chem. Eng. Res. Des. 64 (1986) S. 431/449
- Kister, H. Z.: Distillation Operation, McGraw-Hill, New York 1989
- Kister, H. Z.: Distillation Design, McGraw-Hill, New York 1992
- Krishna, R.: Hardware Selection and Design Aspects for Reactive Distillation Columns, in: Sundmacher, K.; Kienle, A.: Reactive Distillation, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- Kutzer, F.: Persönliche Mitteilung 2004
- Landolt-Börnstein, IV, 24c, Springer Verlag, Berlin 1980
- Lewis, W. K.: Rectification of binary mixtures, Ind. Eng. Chem. 28 (1936), Nr. 4, S. 399/402
- Lockett, M.-J.: Distillation Tray Fundamentals, Cambridge University Press, Cambridge UK 1986
- Mersmann, A.: Zur Berechnung des Flutpunktes in Füllkörperschüttungen, Chem.-Ing.-Tech. 37 (1965), S. 218/226
- Mersmann, A.: Thermische Verfahrenstechnik, Springer-Verlag, Berlin 1980
- Naphtali, L. M.; Sandholm, D. P.: Multicomponent Separation Calculations by Linearization, AIChE J., 17 (1971), S. 148/153

Onda, K.; Takeuchi, H.; Okumoto, Y.: Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns, Journal of Chemical Engineering of Japan 1 (1968), S. 56/62

Perry, R. H; Green, D. W.; Maloney, J. D.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York 1997

Ruff, K.; Pilhofer, Th.; Mersmann, A.: Vollständige Durchströmung von Lochböden bei der Fluid-Dispergierung, Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976) Nr. 9, S. 759/764

Sattler, K.: Thermische Trennverfahren, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988

Schmidt, R.: The Lower Capacity Limit of Packed Columns, Instit. Chem. Eng., Symp. Ser. 56 (1979) Nr. 2, S. 3.1/1-14

Souders, M.; Brown, G. G.: Design of Fractionating Columns, Ind. Eng. Chem. 26 (1934) Nr. 1, S. 98/1

Spiegel, L.: Packungen in der Prozessindustrie, Process 4 (1994) S. 39/44

Stichlmair, J.: Grundlagen der Dimensionierung des Gas/Flüssigkeit-Kontaktapparates Bodenkolonne, Verlag Chemie, Weinheim (1978)

Stichlmair, J.; Bravo, L. J.; Fair, J. R.: General Model for Prediction of Pressure Drops and Capacity of Countercurrent Gas/Liquid Packed Columns, Gas Separation & Purification 3 (1989) No. 3, S. 19/28

Stichlmair, J. G.; Fair, J. R.: Distillation - Principles and Practice, Wiley-VCH New York 1998

Stichlmair, J.; Frey, Th.: Prozesse der Reaktivdestillation, Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) Nr. 12, S. 1507/1516

Strigle, R. F.: Random Packings and Packed Towers, Design and Applications, Gulf Publishing Company, Houston 1987

Sundmacher, K.; Kienle, A.: Reactive Distillation, Wiley-VCH, Weinheim 2003

Taylor, R.; Krishna, R.: Multicomponent Mass Transfer, John Wiley and Sons, New York 1993

Sulzer: Prospekt Nr. d/22.13.06-v.82-45, Winterthur, Schweiz 1982

Kapitel 5

Angelo, J. B.; Lightfoot, E. N.; Howard, D. W.: Generalization of the penetration theory for surface stretch: application to forming and oscillating drops, AIChE J. 12 (1966), Nr. 4, S. 751/760

Berger, R.: Einflüsse auf das Verhalten bei der Phasentrennung von nichtlöslichen Systemen organisch-wässrig, Vortrag RWTH Aachen 1987

Blaß, E.; Goldmann, G.; Hirschmann, K.; Milhailowitsch, P.; Pietzsch, W.: Fortschritte auf dem Gebiet der Flüssig/Flüssig-Extraktion, Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985), Nr. 7, S. 565/581

Blaß, E. F.: Engineering Design and Calculation of Extractors for Liquid-Liquid Systems, in: Rydberg, J.; Musikas, J.; Choppin, G. R.: Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York 1992, S. 267/313

Blaß, E.; Göttert, W.; Hampe, M. J.: Selection of Extractors and Solvents, in: Godfrey, J. C.; Slater, M. J.: Liquid-Liquid Extraction Equipment, John Wiley & Sons, New York 1994, S. 737/767

Brauer, H.: Unsteady state mass transfer through the interface of spherical particles, Int. J. Heat Mass Transfer 21 (1978) 445/453, 455/465

Clift, R.; Grace, J. R.; Weber, M. E.: Bubbles, drops and particles, Academic Press, New York 1978

Fischer, A.: Verfahrenstechnik (Mainz) 5 (1971), S. 360

Garthe, D.: Persönliche Mitteilung 2004

Godfrey, J. C.; Houlton, D. A.; Marley, S. T.; Marrochelli, A.; Slater, M. J.: Continuous phase axial mixing in pulsed sieve plate liquid-liquid extraction columns, Chem. Eng. Res. Des. 66 (1988), S. 445/457

Godfrey, J. C.; Slater, M. J.: Liquid-Liquid Extraction Equipment, John Wiley & Sons, New York 1994

Hampe, M.: Flüssig/flüssig-Extraktion: Einsatzgebiete und Lösungsmittelauswahl, Chem.-Ing.-Tech. 50 (1978), S. 647/655

Handlos, A. E.; Baron, T.: Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction, AIChE J. 3 (1957), S. 127/136

Hansen, C. M.: The Universality of the Solubility Parameter, Ind. Chem. Prod. Res. Dev. 8 (1969), S. 2/11

Haverland, H.: Untersuchungen zur Tropfendispersierung in flüssigkeitspulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen, Dissertation, TU Clausthal 1988

Henschke, M.: Dimensionierung liegender Flüssig-flüssig-Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 379, VDI-Verlag, Düsseldorf 1995

Hildebrand, J. H.; Scott, R. L.: Regular solutions, Englewood Cliffs, Prentice Hall 1962

Hoting, B.: Untersuchungen zur Fluiddynamik und Stoffübertragung in Extraktionskolonnen mit strukturierten Packungen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 439, VDI-Verlag, Düsseldorf 1996

Kronig, R.; Brink, J.: On the theory of extraction from falling droplets, Appl. Sci. Res. A2 (1950), S. 142/154

Mackowiak, J.: Grenzbelastung von unpulsierten Füllkörperkolonnen bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion, Chem.-Ing.-Tech. 65 (1993) Nr. 4, S. 423/429

Mersmann, A.: Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen, Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) Nr. 12, S. 933/942

Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer-Verlag, Berlin 1986, S. 151/154

Miyauchi, T.; Vermeulen, T.: Longitudinal Dispersion in Two-Phase Continuous-Flow Operations, Ind. Eng. Fund. 2 (1963), S. 133

Newman, A. B.: The drying of porous solids: diffusion and surface emission equations, Trans. AIChE J. 27 (1931), S. 203/220

Olander, D. R.: The Handlos-Baron drop extraction model, AIChE J., 12 (1966) 5, S. 1018/1019

Pilhofer, Th.: Habilitationsschrift, TU München 1978

Postl, J.; Marr, R.: Vortrag auf der Sitzung des GVC-Fachausschusses „Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen“ am 8./9.5.1980 in Mersburg

Qi, M.: Untersuchungen zum Stoffaustausch am Einzeltropfen in flüssigkeitspulsierten Siebboden-Extraktionskolonnen, Dissertation, TU Clausthal 1992

Richardson, J. F; Zaki, W. N.: Sedimentation and Fluidization, Part I, Trans. Inst., Chem. Eng. 32 (1954), S. 35/53

Rydberg, J.; Musikas, J.; Choppin, G.R.: Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York 1992

Sorensen, J. M.; Arlt, W.: Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series Vol. 5, Parts 1-4, Dechema, Frankfurt 1980ff

Steiner, L.: Mass-transfer rates from single drops and drop swarms, Chem. Ing. Sci. 41 (1986), S. 1979/1986

Stichlmair, J.: Leistungs- und Kostenvergleich verschiedener Apparatebauarten für die Flüssig/Flüssig-Extraktion, Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) Nr. 3, S. 253/255

Stichlmair, J.; Steude, H.E.: Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen aus Abwasser und Abfallflüssigkeiten, in: Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik, GVC.VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf 1990, S. 175/205

Wagner, I.: Der Einfluss der Viskosität auf den Stoffübergang in Flüssig-flüssig-Extraktionskolonnen, Dissertation TU München 1999

Widmer, F.: Chem.-Ing.-Tech. 39 (1967), S. 900/906

Wolf, S.: Phasengenzkonvektionen beim Stoffübergang in Flüssig-flüssig-Systemen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 584, VDI-Verlag, Düsseldorf 1999

Kapitel 6

Allgemein

Baehr, H. D.; Stephan K.: Wärme- und Stoffübertragung, Springer (2004)

Billet, R.: Evaporation technology -principles applications economics, VCH Weinheim (1989)

Bosnjakovic, F.: Technische Thermodynamik, Teil 2, 4. Aufl., Steinkopff Dresden (1965)

Hsu, Y. Y.; Graham, R. W.: Transport processes in boiling and two-phase systems: including near-critical fluids, Hemisphere Publ. Cor. Washington (1976)

Müller-Steinhagen, H. (editor): Handbook heat exchanger fouling: mitigation and cleaning technologies, Publico Publ. Essen (2000)

Rant, Z.: Verdampfen in Theorie und Praxis, Aarau Sauerländer (1977)

Schlünder, E. U.; Martin, H.: Einführung in die Wärmeübertragung -für Maschinenbauer, Verfahrenstechniker, Chemie-Ingenieure, Physiker, Biologen und Chemiker ab dem 4. Semester, 8. Aufl., Vieweg (1995)

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (ed. advisory board: Bohnet, M.), completely revised ed., Wiley-VCH Weinheim (2002)

VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang / Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 9. Aufl., Springer (2002)

Speziell

Arneth, S.: Dimensionierung und Betriebsverhalten von Naturumlaufverdampfern, Hieronymus Verlag, München, 1999

Arneth, S.; Stichlmair, J.: Characteristics of thermosiphon reboilers, International Journal of Thermal Sciences (2001) Vol. 40, S. 392-399

Bohnert, M.: Influence of the Transport Properties of the Crystal/Heat Transfer Surface Interfacial on Fouling Behavior, Chemical Engineering and Technology, Band 26, Heft 10 (2003), S. 1055-1060

Fair, J. R.: What You Need to Design Thermosiphon Reboilers, Petroleum Refiner, Vol. 39, No. 2, S. 105-123

Ford, J. D.; Missen, R. W.: On the conditions for stability of falling films subject to surface tension disturbance, the condensation of binary vapors, Canad. J. Chem. Eng. 46 (1968), S. 308-312

Rohsenow; Warren, M.: Handbook of heat transfer fundamentals, 2nd ed., McGraw-Hill (1985)

Wettermann, M.; Steiner, D.: Flow boiling heat transfer characteristics of wide-boiling mixtures, International Journal of Thermal Sciences, Band 39 (2000) 2, S. 225-235

Zuiderweg, F. F.; Harmens, H.: The influence of surface phenomena in the performance of distillation columns, Chem. Eng. Sci. 9 (1958), S. 89-103

Kapitel 7

Allgemein

Arkenbout, G.: Melt crystallization technology, Lancaster Techn. publ. (1995)

Garside, J.; Mersmann, A.; Nyvlt, J.: Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2nd ed., I ChemE (Institution of Chemical Engineers) Rugby (2002)

Hofmann, G.: Kristallisation in der industriellen Praxis, Wiley-VCH Weinheim (2004)

Israelachvili, J. N.: Intermolecular and surface forces, Academic press (1995)

Kleber, W., Bautsch, H. J.: Einführung in die Kristallographie, 18. Aufl., Verl. Technik Berlin, sowie Oldenbourg München (1998)

Lacmann, R.; Herden, A.; Meyer, C.: Review -Kinetics of nucleation and crystal growth, Chem. Eng. Technol. 22 (1999) 4, S. 279-289

Lyklema, J.: Fundamentals of Interface an Colloid Science, Vol. I & II, Academic Press (1991)

Mersmann, A.: Crystallization Technology Handbook, 2nd ed., Marcel Dekker, New York (2001)

Mullin, J. W.: Crystallization, 3rd ed. Oxford, Butterworth (1993)

Myerson, A. S. (ed): Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann Boston (1993)

Randolph, A. D.; Larson, M. A.: Theory of Particulate Processes, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1988)

Söhnel, O.; Garside, J.: Precipitation -basic principles and industrial applications, : Butterworth-Heinemann Oxford (1992)

Tadros, T. F. (ed): Solid/Liquid Dispersions, Academic Press (1987)

Ulrich, J.; Glade, H.: Melt Crystallization -Fundamentals Equipment and Applications, Shaker Aachen (2003)

VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang / Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), 9. Aufl., Springer (2002)

Wöhlk, W.; Hofmann, G.: Types of crystallizers, Int. Chem. Eng. 24 (1984), S. 419-431

Speziell

Becker, R.; Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, Ann. Phys. 24(5) (1935), S. 719

Berthoud, A.: Théorie de la formation des fases d'un cristal, J. Chim. Phys. 10 (1912), S. 624

Burton, J. A.; Prim, R. C.; Slichter, W. P.: Distribution of solute in crystals grown from the melt, J. Chem. Phys. 21 (1953), S. 1987

Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C.: The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 243 (1951), S. 299

David, R.; Villermaux, J.: Crystallization and precipitation engineering III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process, Chem. Eng. Sci. 46(1) (1991), S. 205-213

Derjaguin, B. V.; Landau, L.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic solid and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, Acta Physiochim. URSS 14 (1941), S. 633-622

Gahn, C.; Mersmann, A.: Brittle fracture in crystallization processes, Part A, Attrition and abrasion of brittle solids, Chem. Eng. Sci. 54 (1999), S. 1273

Fleischmann, W.; Mersmann, A.: Drowning out crystallization of sodium sulphate using methanol, in Proc. 9th Symp. on Industrial Crystallization (S. J. Janic and E. J. de Jong. eds.) Elsevier, Amsterdam (1984)

Hulbert, H. M.; Katz, S.: Some problems in particle technology, Chem. Eng. Sci. 19 (1964), S. 555

Hounslow, M. J.: Nucleation, growth and aggregation rates from steady-state experimental data, AIChE J. 36 (1990), S. 1748

Judat, B.; Kind, M.: Morphology and internal structure of barium sulfate-derivation of a new growth mechanism, Journal of Colloid and Interface Science, Band 269 (2004) Heft 2, S. 341-353

Kind, M.; Mersmann, A.: Methoden zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässrigen Lösungen, Chem. Ing. Techn. 55(1983), S. 270

- Kind, M.; Mersmann, A.: On Supersaturation during mass crystallization from solution, *Chem. Eng. Technol.* 13 (1990), S. 50
- Liszi, I.; Liszi, J.: Salting out crystallization in KCl-water-methanol system, in Proc. 11th Symp. on Industrial Crystallization (A. Mersmann, ed) (1990), S. 515-520
- Mersmann, A.: Calculation of interfacial tensions, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990), S. 841
- Mersmann, A.: General prediction of statistically mean growth rates of a crystal collective, *J. Cryst. Growth* 147 (1995), S. 181
- Mersmann, A.; Löffelmann, M.: Crystallization and Precipitation: The optimal supersaturation, *Chem. Ing. Techn.* 71 (1999), S. 1240-1244
- Nyvlt, J.; Rychly, R.; Gottfried, J.; Wurzelova, J.: Metastable zone width of some aqueous solutions, *J. Cryst. Growth* 6 (1970), S. 151
- Orowan, E.: Fracture and strength of solids, *Rep. Progr. Physics* 12 (1949), S. 185-232
- Schubert, H.: Principles of agglomeration, *Int. Chem. Eng.* 21 (1981), S. 336-377
- Schubert, H.: Keimbildung bei der Kristallisation schwerlöslicher Stoffsysteme, Diss. Technische Universität München (1998)
- Schwarzer, H. C.; Peukert, W.: Tailoring particle size through nanoparticle precipitation, *Chemical Engineering Communications*, Band 191 (2004) Heft 4, S. 580
- Stolzenberg, K.: Der Blasensäulenkristallisator, *Chem.-Ing.-Techn.* 55(1) (1983), S. 45-46
- Valeton, J. J. P.: Wachstum und Auflösung der Kristalle, *Z. Kristallogr.* 59, 135, 335 (1923); 60: S. 1 (1924)
- Vervey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.: Theory of stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam (1948)
- Volmer, M.; Weber, A.: Keimbildung in übersättigten Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 119 (1926), S. 277
- Wintermantel, K.: Die effektive Trennwirkung beim Ausfrieren von Kristallschichten aus Schmelzen und Lösungen: Eine einheitliche Darstellung, *Chem.-Ing.-Tech.* 58 (1986), S. 498-499

Wintermantel, K.; Wellinghoff, G.: Layer Crystallization and Melt Solidification in Industrial Crystallization, ed. A. Mersmann, Marcel Dekker (2001)

Wirges, H. P.: Beeinflussung der Korngrößenverteilung bei Fällungskristallisatoren, Chem. Ing. Techn. 58(7) (1986), S.(586-587)

Zacher, U.; Mersmann, A.: The influence of internal crystal perfection on growth rate dispersion in a continuous suspension cristallizer, J. Crystal Growth 147 (1995), S. 172

Kapitel 8

Allgemein

Do, D. D.: Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London 1998

Holland, C. D.; Liapis, A. I.: Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems, McGraw-Hill, New York 1983

Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988

Mersmann, A.: Adsorption, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. B3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 9-1/9-52

Mersmann, A.; Fill, B.; Maurer, S.: Single and Multicomponent Adsorption Equilibria of Gases, Fortschritt-Bericht VDI, Reihe 3, Nr. 735, VDI Verlag, Düsseldorf 2002

Rudzinski, W.; Everett, D. H.: Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, London 1992

Ruthven, D. M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, New York 1984

Valenzuela, D. P.; Myers, A. L.: Adsorption Equilibrium Data Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA 1989

Speziell

Fritz, W.: Konkurrierende Adsorption von zwei organischen Wasserinhaltsstoffen auf Aktivkohlekörnern, Dissertation TH Karlsruhe 1978

Glueckauf, E.: Theory of Chromatography, Trans Faraday Soc. 51 (1955), S. 1540/1551

Groninger, G.; Hedden, K.; Rao, B. R.: Kinetik der adsorptiven Entfernung von Verunreinigungen aus Gasen bei hohen Drücken, Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 9, S. 794/795

Hartmann, R.: Untersuchungen zum Stofftransport in porösen Adsorbentien, Dissertation TU München 1996

Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Mayer, F.: Gas-Wasser-Fach 113 (1972), S. 127.

Markmann, B.: Zur Vorhersagbarkeit von Adsorptionsgleichgewichten mehrkomponentiger Gasgemische, Dissertation TU München 2000

Mehler, C.: Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen durch Erweiterung eines dielektrischen Kontinuumsmodells, Dissertation TU München 2003

Münstermann, U.: Adsorption von CO₂ aus Reingas und aus Luft am Molekulsieb-Einzelkorn und im Festbett, Berücksichtigung von Wärmeeffekten und H₂O-Präadsorption, Dissertation TU München 1984

Noack, R.; Knoblauch, K.: Betriebserfahrungen mit dem Babcock-B.-F.-Verfahren zur Rauchgasentschwefelung, VDI-Bericht Nr. 267, VDI-Verlag, Düsseldorf 1976

Pan, C. J.; Basmadjian, D.: An Analysis of Adiabatic Sorption of Single Solutes in Fixed Beds: Pure Thermal Wave Formation and its Practical Implications, Chem. Eng. Sci 25 (1970), S. 1653/1664

Polte, W. M.: Zur Ad- und Desorptionskinetik in bidispersen Adsorbentien, Dissertation TU München 1987

Rosen, J. B.: General Numerical Solution of Solid Diffusion in Fixed Beds, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 8, S. 1590/1594

Ruhl, E.: Temperaturwechsel-, Druckwechsel- und Verdrängungssorptions-Verfahren, Chem.-Ing.-Techn. 43 (1971) 15, S. 870/876

Scholl, S.: Zur Sorptionskinetik physisorbiertter Stoffe an festen Adsorbentien, Dissertation TU München 1991

Schweighart, P. J.: Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien, Dissertation TU München 1994

Sievers, W.: Über das Gleichgewicht der Adsorption in Anlagen zur Wasserstoffgewinnung, Dissertation TU München 1993

Treybal, R. E.: Mass Transfer Operations, Mc Graw Hill, New York 1968

Kapitel 9

Allgemein

Gnielinski, V., Mersmann, A. und Thurner, F.: Verdampfung, Kristallisation, Trocknung; Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden 1993

Keey, R. B.: Drying Principles and Practice, Pergamon, New York 1972

Kneule, F.: Das Trocknen, 3. Aufl. Aarau: Sauerländer 1975

Krischer, O.; Kast, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1978

Kröll, K.: Trockner und Trocknungsverfahren, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1978

Mujumdar A. S.: Handbook of Industrial Drying, Marcel Dekker, Inc., New York 1995

Speziell

Brink, H. J.: Trocknung von körnigen und pulverförmigen Gütern in Förderlufttrocknern. Dresden: Steinkopf 1975

Görling, P.: Untersuchungen zur Aufklärung des Trocknungsverhaltens pflanzlicher Stoffe, VDI-Forsch. 458, Düsseldorf: VDI-Verlag 1956

Kamei, S.: Untersuchung über die Trocknung fester Stoffe. MEm. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ., VIII (1934) 42-64

Kneule, F.: Sorptions- und Desorptionsisothermen. Fachgemeinschaft lufttechnische und Trocknungsanlagen im VDMA, Frankfurt 1964

Krischer, O.; Sommer, E.: Kapillare Flüssigkeitsleitung in porigen Stoffen bei Trocknungs- und Befeuchtungsvorgängen. Chem.-Ing.-Tech. 43 (1971) 967-974

Kröll, K.: Trocknung luftdurchströmter Streichholzschüttungen. Chem.-Ing.-Techn. 27 (1955) 527-534

Schlünder, E. U.: Die Berechnung der Beharrungstemperaturen bei Trocknungs-vorgängen. Beilage zur: Verf.-Tech. (1975) Nr. 12, S. I-VI

Schlünder, E. U.: Fortschritte und Entwicklungstendenzen bei der Auslegung von Trocknern für vorgeformte Trocknungsgüter. Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976) 190-198

Thurner, F. und Stietz, M.: Bestimmung der Sorptionsisothermen lösungsmittelfeuchter Sorbentien nach der Durchströmungsmethode; Chem. Eng. Process. 18 (1984) Nr. 6, S. 333/340

van Meel, D. A.: Adiabatic convection batch drying with recirculation of air. Chem. Eng. Sci. 9 (1958) 36-44

Kapitel 10

Baldus, H.; Baumgärtner, K.; Knapp, H.; Streich, M.: Verflüssigung und Trennung von Gasen, in Winnacker Küchler: Chemische Technologie, Bd. 3, Carl Hauser Verlag, München 1983, S. 567/650

Blaß, E.: Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse, Springer Verlag, Berlin 1997

Brusis, D.: Synthesis and Optimisation of Thermal Separation Processes with MINLP Methods, Dissertation TU München 2003

Doherty, M. F.; Malone, M. F.: Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill, New York 2001

Douglas, J. M.: The Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill, New York 1988

El Saie, A.; El Kafrawi, K.: Study of Operation Conditions for Three Large MSF Desalination Units, Desalination 73 (1989), S. 207/230

Frey, T.: Synthese und Optimierung von Reaktivrektifikationsprozessen, Dissertation TU München 2001

Gericke, D.: Konzentrieren von Salpetersäure mit Schwefelsäure, Schott-Information, Schott GmbH, Mainz 1973

Greig, H. W.: An Economic Comparison of Two 2000 m³ per Day Desalination Plants, Desalination 64 (1987), S. 17/50

Kaibel, G.: Distillation Columns with Vertical Partitions, Chem. Eng. Technol. 10 (1987), S. 92/98

Kaibel, G.; Miller, C.; Watzdorf, R. von; Stroezel, M.; Jansen, H.: Industrieller Einsatz von Trennwandkolonnen und thermisch gekoppelten Destillationskolonnen, Chem.-Ing.-Tech. 75 (2003), S. 1165/1166

Linnhoff, B.: New Concepts in Thermodynamic for Better Chemical Process Design, Chem. Eng. Res. Dev., Vol. 61 (1983), S. 207/223

Linnhoff, B.; Sahdev, V.: Pinch Technology, in: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, S. 13-1/13-6, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988

Linnhoff, B.; Dhole, R. V.: Distillation Column Targets, Computers and Chemical Engineering Journal, Vol. 17 (1983), S. 549/560

Rautenbach, R.; Albrecht, R.: Membrane Processes, Wiley, New York 1989

Schoenmakers, H.: Alternativen zur Aufarbeitung desorbiertter Lösungsmittel, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984), Nr. 3, S. 250/251

Siirola, J. J.: Industrial Applications of Chemical Process Synthesis, Adv. Chem. Engng, 23 (1996), S. 1/62

Smith, R.: Chemical Process Design, McGraw-Hill, New York 1995

Stichlmair, J. G.; Fair, J. R.: Distillation - Principles and Practice, Wiley-VCH, New York 1998

Strigle, R. F.: Random Packings and Packed Towers, Design and Applications, Gulf Publishing Comp., Houston 1987

Westphal, G.: Kombiniertes Adsorptions-Rektifikationsverfahren zur Trennung eines Flüssigkeitsgemisches, Deutsches Patent 1987

Wunder, R.: Abtrennung und Rückgewinnung von anorganischen Stoffen durch Absorption, in: Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik, GVC-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf 1990

Sachverzeichnis

A

- Absorption 225, 296, 308
 - chemische 305, 308
 - physikalisch 299
 - Verfahren 309
- Absorptiv 309
- Abtriebsteil 250
- Adsorbens 483
- Adsorbensharze 486
- Adsorbentien 483
 - Regeneration von 524
- Adsorber
 - einstufig 494
 - Gegenstromschaltung 497
 - Kreuzstromschaltung 495
- Adsorption 68, 483, 608
 - an Einzelpartikel 509
 - Kinetische Transportkoeffizienten 512
- Adsorptionsanlage 488
- Adsorptionsapparate 487
- Adsorptionsgleichgewicht 72
- Adsorptionsisotherme 69, 71, 493, 540
 - Mehrkomponenten Systeme 88
 - Molekülbasierte Voraussage 84
 - von Kartoffeln 540
- Adsorptionskinetik 499
- Adsorptions-Theorie 89
- Adsorptionsverfahren 527
- Adsorptionswärme 74
- Adsorptiv 483
- Agglomeration 445, 465
 - orthokinetische 468
 - perikinetische 468

Aggregation 465

- Ähnlichkeitstheorie 130
- Aktivität 52
- Aktivitätskoeffizient 20, 38, 48, 52, 229
 - Berechnung 51
 - Voraussage (Adsorption) 93
- Aktivkohle 483, 486
- Alkoholabsolutierung 605, 608, 609
- Aluminiumoxide 485
- Ammoniak 572
- Anhydrat 437
- Antoine-Gleichung 9
- Anzahlbilanz 444
- Anzahldichte 444
- Anzahldichtebilanz 445, 469
- Arbeitsbereich
 - von Bodenkolonnen 312
 - von Packungskolonnen 328
- Arbeitslinie 249, 381
- Archimedes- Zahl 130
- Argon 578
- Assmann-Psychrometer 545
- Aufdampfverhältnis 250, 275
 - minimales 255
- Auslegung
 - von Batch-Kristallisatoren 477
 - von Kristallisatoren 434, 476
 - von Trocknern 553
- Axiale Rückvermischung 381
- Azeotrop 35, 231, 593
 - reaktives 283
- Azeotrope Gemische 593
- Azeotroprektilifikation 602

- B
Bandtrockner 538
Batchdestillation 240
 binäre Gemische 240
 ternäre Gemische 243
Batch-Kristallisator 439
Batchreaktivrektilifikation 293
Batchrektilifikation 284
 Energiebedarf 289
 reaktive Gemische 293
 ternäre Gemische 289
Bauarten von Trocknern 534
Bedeckungsgrad 94
Beladung 302
Bernoulli-Gleichung 114, 115
BET-Oberfläche 81
Bilanzen
 Kristallisation 434
Bilanzierung 163, 164
 eines Rohrbündel-Wärmeübertragers 219
 Kristallisationsanlage 176
 mit kinetischen Vorgängen 204
 ohne kinetische Vorgänge 169
Bilanzräume
 eines Molekularsieb-Festbettes 500
Bildungsenthalpie 305
Bildungswärme
 Werte 306
Bindungswärme 73, 74
Binodalkurve 59, 347
Biot-Zahl 518
Blasensäule 138, 144
Blasensieden 200
Blattrührer 151
Blendenformel 320
Bodenkolonne 310, 311
 Arbeitsbereich 312
 Druckverlust 318
 Glockenboden 311
 Maximale Flüssigkeitsbelastung 314
 Maximale Gasbelastung 313
 Minimale Flüssigkeitsbelastung 315
 Minimale Gasbelastung 314
Siebboden 311
Stoffübergang 322
Ventilboden 311
Zweiphasenschicht 315
Bodensteinzahl 382
Bodenwirkungsgrad 322
Brüdenverdichtung 408
Brunauer 70
Brunauer, Emmet und Teller 71
Bunsenschen Absorptionskoeffizient
 Werte 298
Bunsenscher Absorptionskoeffizient
 297
C
chemisches Gleichgewicht 281
Chemisches Potential 39
Chemisorption 305
Clausius-Clapeyron 8
Cluster 451
D
Dalton 227
Daltonsches Gesetz 27
Dampfdruck 7, 12
Dampfdruckerniedrigung 16, 396
Dampfdruckmaximum 35
Dampfstrahler 406
Debye-Hückel-Parameter 472
Desorption 483
Destillation 225, 226
 Betriebsweisen 226
 Diskontinuierlich 240
 Energiebedarf 238
 Gegenstrom 226
 geschlossene 226
 Kontinuierlich 235
 offene 226
Destillationsgrenze 597
Destillationslinie
 reaktive 282
Destillationslinien 262
 Aceton, Chloroform und Methanol 265
 Oktan, Ethyloxyethanol und Ethyl-

- benzol 264
Stickstoff, Argon und Sauerstoff 263
Diffusion 183
 in den Makroporen 514
 in Makro- oder Mesoporen 515
 Knudsen 515
 Oberflächen- 515
Diffusionskoeffizient
 an Oberflächen 517
 in Flüssigkeiten 515
 in Gasen 515
 in Mikroporen 517
Diffusionsströme 183
Dimensionierung
 Bodenkolonne 310
 Fluidodynamik 368
 Flüssig/flüssig-Extraktor 368
 Packungskolonne 324
Dimensionslose Kennzahlen 130
Dimensionsloser Partikeldurchmesser 145
Dispergieren 155
Disperse Phase
 Wahl der 363
Disperse Systeme 137
Dispersion 365
Dispersionshöhe 382
Dispersionskoeffizient 382
 axialer 512
Dispersionsmodell 382
DLVO-Kräfte 472
Doppel-Pinch 274
Doppelschnecken-Trockner 535
Drehadsorber 490
Dreieckkoordinaten 58
Druckverlust 330
 der berieselten Packung 332
 der trockenen Packung 330
 in Packungskolonnen 330
 nasser 319
 Sprungartige Erweiterung 120
 Sprungartige Verengung 120
 trockener 320
 von Glockenböden 321
 von Kolonnenböden 318
Druckwechselanlage 489
Druckwechselrektifikation 595
Dubinin-Astakov 71
Duhem-Margules 43
Dühringsche Regel 20
Dünnschichtverdampfer 406

E
Einfach-Pinch 274
Einphasenströmung 111, 112
Einspeiselinie 251
Elastizitätsmodul 417
Elektrisches Potential 472
Endfallgeschwindigkeit 140
Endgeschwindigkeit
 behinderte Strömung 369
 Blasen und Tropfen 144
 starre Kugeln 368
 Tropfenschwärme 369
Endtrocknungsgeschwindigkeit 561
Energiebedarf 255
 a/c-Pfad 581
 a-Pfad 579
 c-Pfad 580
 Prozesse mit Seitenkolonnen 585
 Trennwandkolonne 587
 Vergleich der Trennpfade 581
Energiebilanz 165
Energieerhaltungssatz 115
Enthalpie-Beladungs-Diagramm 545, 548
 für feuchte Luft 550, 551
Enthalpie-Konzentrations-Diagramm 44, 67, 96, 98, 100, 102, 259, 396, 397
 für feuchte Luft 104, 106, 551
Enthalpie 6
Entrainer 597
 Kriterien zur Wahl 598
Entrainment 316
Entropie 7
Entspannungsverdampfung 410
Ergun-Gleichung 332
Erhaltungssatz 165
Erstarrungslinie 102

-
- Eruption 379
 Erzwungene Konvektion 187
 Euler-Gleichung 114
 Euler-Zahl 131
 Eutektikum 64
 Extraktion 345
 Dichtedifferenz 347
 Einstufige 351
 Fest/flüssig 345
 Flüssig/flüssig 345
 Grenzflächenspannung 347
 Phasengleichgewicht 346
 Thermodynamische Berechnung 350
 Vielstufiger Gegenstrom 354
 Vielstufiger Kreuzstrom 353
 Extraktionsapparate
 Bauformen 358
 Durchsatz 372
 Flutgrenze 373
 Leistungsvergleich 361
 Extraktionsmittel 349
 industriell eingesetzte 350
 Extraktionsprozess 345
 Extraktivrektifikation 604
 Extraktphase 58, 345
 Exzessgrößen 50
- F
 Fallfilmverdampfer 406
 Fällungskristallisation 475
 FAST-IAST Theorie 92
 Festbett 136
 Festbettadsorber 518
 adiabater 518
 Berechnung 504
 Feuchteleitkoeffizient 542
 F-Faktor 313
 Fick 183, 211
 Filmkennzahl 131
 Filmsieden 200
 Filmströmung 125
 Flashdestillation 238
 Fließbett 146
 Fließbettkristallisator 424, 477
 Fließbild 569
- Fluide Partikel 141
 Fluidkennzahl 132, 143
 Flüssigkeitsgemische 34
 Reales Verhalten 34
 Flüssigkeitsinhalt 333
 Fluten 335
 von Packungskolonnen 335
 Flutgrenze 329
 Forced Circulation 424
 Formfaktor 447
 Fouling 403
 Fourier 183
 Fourier-Zahl 195
 Freundlich 71
 Froude-Zahl 130
 Fugazität 54
 Fugazitätskoeffizient 41, 54
 Füllkörper 326, 327
- G
 Galilei-Zahl 198
 Gasblasen 142
 Gefrierkristallisation 414
 Gefrierpunkterniedrigung 23
 Gefriertrocknungsanlage 565
 Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit 128
 Gegenstromadsorber 491, 492
 Geordnete Packungen 327, 328
 Gerührte Apparate 360
 Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme 91
 Gibbs-Duhem-Gleichung 37, 40
 Gibbssche Fundamentalgleichung 7
 Gibbssche Phasenregel 5
 Gibbs-Thomson 12, 69
 Gleichgewichtskonstante 54, 233
 Gleichgewichtslinie 301
 Gleichgewichtsmodell 517, 524
 Gleichgewichtsstufe 246
 Gleitmodul 417
 Graesser-Contactor 362
 Grashof-Zahl 193
 Grenzdestillationslinie 266
 Grenzflächenspannung 449, 453
 Großraumströmung

-
- in Rührwerken 149
- H**
- Hadamard und Rybczynski 141, 144
 - Hagen-Poiseuille-Gleichung 118
 - Hamaker-Konstante 81, 470
 - Hauptsatz der Thermodynamik 6
 - Heizdampf 570
 - Heiztelleretrockner 535
 - Henrykoeffizient 72, 81, 297
 - Henrysches Gesetz 26, 27, 297
 - Heteroazeotrop 593
 - Hoffmann und Florin 10
 - Höhe der Zweiphasenschicht 316
 - Hold-up 332, 373
 - Homogenisieren 153
 - Hybridprozesse 602
 - Hydrat 437
 - Hydrate 63, 101
 - Hydraulischer Durchmesser 133, 190
 - Hygroskopisches Gut 561
 - Hypersorber 489
 - Hysterese 69
- I**
- Ideale Gemische 27
 - Ideales Gas 8
 - Impfkristalle 440
 - Isostere 75
 - Isotrope Turbulenz 122
- K**
- Kalorischer Zustand 251
 - Karr-Kolonne 362
 - Keimbildung 448
 - durch Abrieb 457
 - heterogene 448, 454
 - homogene 448
 - primäre 449
 - sekundäre 449
 - Keimbildungsrate 439, 454
 - Keimbildungstheorie 449
 - Kieselgel 485
 - Knickpunkt
 - bei Trocknung 558
 - Knudsen 184
- Knudsen-Zahl 123
 - Kollisionseffektivität 474
 - Komponentenbilanz 167
 - Kondensatorbauarten 399
 - Kondensieren 385
 - Konode 59, 347
 - Kontraktionszahl 320
 - Konvektionssieden 200
 - Konzentrationsmaße 15
 - Konzentrationsprofile 267
 - Kornform 416
 - Korngrößenverteilung 416
 - Kristallgitter 414
 - Habitus 415
 - Kristallisation 64, 413
 - aus Lösungen 423
 - aus Schmelzen 427
 - effektiver Verteilungskoeffizient 432
 - Enthalpie-Konzentrations-Diagramm 442, 443
 - integraler Verteilungskoeffizient 433
 - Phasendiagramm 429
 - ternärer Gemische 438
 - Verteilungskoeffizient 428, 431
 - Kristallisationsapparate 423
 - Kristallisationskinetik 448
 - Kristallisationswärme 442
 - Kristallisatorbauarten 424
 - Kristallwachstum 458
 - Diffusionskontrolliertes 460
 - Integrationskontrolliertes 460
 - Kristallwachstumsgeschwindigkeit 428, 431, 436, 440
 - Kristallwasser 437
 - Kritischer Punkt 7, 55, 347
 - Kühlturm 339
 - Kühlturmwasser 570
 - Kühlungskristallisation 419
 - Kühlungskristallisator 425
- L**
- Laminare Strömung 117
 - Langmuir 71
 - Langmuir-Gleichung 72

- Leaching 345
Leistungsbedarf
 von Rührern 151
Lewis-Zahl 185
Linde-Doppelsäule 577
Liquiduslinie 101
Lochplatte 120
Löslichkeitsdiagramm 65
Löslichkeitskurve 62, 63
Lösungsenthalpie von Salzen 104
Luftkühler 570
Luftkühlung 401
Luftzerlegung 576
 Argongewinnung 578
Energiebedarf 577
- M
- Maldistribution 324, 339
Maldistribution der Flüssigkeit 317
Marangonikonvektion 378, 380
Margules 52
Massenanteil 14
Massenbeladung 14
Massenbilanz 167
Massenerhaltungssatz 112
Maßstabsvergrößerung 477
Matrix
 Jacobi 279
 tridiagonal 279
McCabe-Thiele 250, 574
Meerwasserentsalzung 16, 409, 589
Mehrfache Einspeisung 252
Mehrphasenströmung 111
Mehrstufiger Trockner 551
Membran 16
Membrantrennung 609
MESH-Gleichungen 182, 277
Metastabiler Bereich 448, 474
Methylacetatsynthese 610
MIAST 96
MIAST-Theorie 94
Millersche Indizes 416
Mischkristall 64
Mischungsenthalpie 44
Mischungslücke 35, 61, 67
- Mischungsregel 61
Mischungswärme 97
Mittelbehälterkolonne 294
Mixer-Settler 362
Molanteil 14
Molare Mischungsenthalpie 44
Molbeladung 14
Molekulardiffusion 123
Molekularsieb 78, 483, 485
 Kohlenstoff 486
 Zeolithisch 485
Molekularströmung 123
Mollier-Diagramm 106
Morphologie
 von Kristallen 428
MSMPR-Kristallisator 446, 474
MSPDM-Theorie 96
- N
- Nassdampfgebiet 99
Natriumlaurylsulfat 367
Natronlauge 305
Naturumlaufverdampfer 404
Navier-Stokes-Gleichungen 114
Nernstsches Gesetz 62
Nernstsches Verteilungsgesetz 61
Newton-Raphson 278
Newtonsches Fluid 114
Newton-Zahl 151
Nichthygroskopisches Gut 559
Nicht-Newtonssches Fluid 114
Nitromethan 593
NRTL-Gleichung 52
Nusselt-Zahl 184
- O
- Oberflächenspannung 13
Okklusion 483
Orthokinetische Agglomeration 467
Osmose 16
Osmotischer Druck 17
- P
- Packungen 327
Packungskolonne 324
 Arbeitsbereich 328

- Druckverlust 330
Fluten 335
Hold-up 333
Stoffübergang 336
Zweiphasenströmung 330
Partialkondensation 227
Particulate fluidization 145
Partikelschwärme 144
Partikelsysteme 132
Perikinetische Agglomeration 466
Peritektikum 64, 65
Pervaporation 609
Phasenänderungswärme 74
Phasenänderungszahl 198
Phasengleichgewicht 5, 227
ausgewählte binäre Gemische 232
binäre Gemische 14, 227
Dampf/flüssig 6, 227
Fest/flüssig-Extraktion 348
Flüssig/fest 62
Flüssig/flüssig 57
Gibbsche Phasenregel 5
Gleichgewichtskurve 229
ideale Gemische 227
irreversible Reaktion 230
Mischungslücke 229
reiner Stoffe 6
Solventextraktion 347
Sorptionsgleichgewicht 68
ternäre Gemische 231, 262
Vielstoffgemische 231
Phasengrenzfläche 318, 336, 338, 379
auf Kolonnenböden 318
in Extraktionsapparaten 379
in Packungen 336
Phasenscheider 364
Phasentrennung 365
Butanol/Wasser 365
Einfluss der Grenzflächenspannung 365
Einfluss der Rührintensität 365
Einfluss des Phasenverhältnisses 365
Einfluss von Spurenstoffen 366
MIBK/Wasser 367
Toluol/Wasser 365
Phasenumwandlungswärme 97
Pinchtechnologie 592
Pol 261, 355
Porenvolumenverteilung
kohlenstoffhaltiger Adsorbentien 487
oxidischer Adsorbentien 486
Prandtl-Zahl 185
Presseffekt 57
Prozessanalyse 163
Prozessentwicklung 569
Randbedingungen 570
Prozesssynthese 163
Psychrometrie 546
Pulsierte Kolonnen 359
Punktwirkungsgrad 322, 323
Richtwerte 324
R
Raffinatphase 58, 345
Raoult 228
Raoultsches Gesetz 24
Raoult-van't Hoffsches Gesetz 18
Rayleigh-Gleichung 241
Reaktionskristallisation 422, 475
Reaktionslaufzahl 307
Reaktivrektifikation 610
Realgasfaktor 41
Regeleinrichtung 569
Rektifikation 225, 244
binäre Gemische 245, 248
Energiebedarf 256
kontinuierlich 248
minimaler Energiebedarf 257
ternäre Gemische 262
Relative Flüchtigkeit 28, 229, 231
Relative Sättigung 47
Relativer Flüssigkeitsinhalt 316
Renon und Prausnitz 52
Retrograde Kondensation 56
Retrograde Verdampfung 56
Reynolds-Zahl 119, 185
Rieselfilm 125
Risszähigkeit 417

-
- Rollzellen 379
 Rotating Disc Contactor 362
 RRSB-Verteilung 134
 Rückflussverhältnis 249, 256, 275
 minimales 254, 255
 unendliches 253
 Rührer-Reynoldszahl 153
 Rührwerk 149
 Rührwerkskristallisator 477
 Rührzellenextraktor 362
- S
- Salpetersäure 606
 Salzsäure 601
 Sattelpunktazeotrop 266
 Sauterdurchmesser 134
 Schaufeltrockner 535
 Scheibenrührer 157
 Schichtkristallisation 429
 Schmelzdiagramm 65
 Schmelzen 64
 Schmidt-Zahl 185
 Schwarmgesetze 370
 Schwefelsäure 571
 Dampf/flüssig-Gleichgewicht 571
- Seitenkolonne
- a/c-Pfad 585
 - a-Pfad 583
 - c-Pfad 585
- Seitenkolonnen 583
- Sherwood-Zahl 185
- Siebbodenkolonne
- pulsierte 362
 - statische 362
- Siedefläche 266
- Aceton, Chloroform und Methanol 265
 - Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol 264
 - Stickstoff, Argon und Sauerstoff 263
- Siedelinie 98
- Siedepunkt 233
- Siedepunkterhöhung 18, 393
- Siedetemperatur 29
- Siedetemperaturminimum 35
- Silicagel 483, 485
 Solidus-Linie 102
 Sorption 483
 Sorptionsenthalpie 541
 Sorptionsgleichgewichte 493
 Spreitungsdruck 89
 Stabilität
 fluider Partikel 156
 Stabilitätsgrenze 144
 Statische Kolonnen 358
 Staugrenze 334
 Stickstoff/Sauerstoff 576
 Gesamtprozess 577
 Linde-Doppelsäule 577
 Stickstoffabtrennung aus Erdgas 240
 stöchiometrische Koeffizienten 280
 Stoffaustauschkolonnen 310
 Stoffbilanzen 248
 Adsorber 502
 Stoffdurchgangskoeffizienten 376
 Stoffliche Kopplung
 a/c-Pfad 582
 Stoffmengenbilanz 167
 Stoffübergang 322, 336
 Basisgleichung 376
 in der Zweiphasenschicht auf Kolonnenböden 322
 in Extraktionsapparaten 376
 in Packungskolonnen 336
 in porösen Kugeln 210
 Stoffübergangskoeffizient 184, 187, 337, 338
 disperse Phase 376
 empirische Korrelation 376
 Handlos u. Baron 377
 zwischen Partikel-Fluid 513
- Stoffübertragung 163, 182
- Stokessches Gesetz 141
- Strahlungstrocknung 544
- Strippgasmenge 300
- Stromtrockner 537
- Strömungsgrenzschicht 187
- Suspendieren 154
- Suspensionsdichte 435, 436, 441

- Suspensionskristallisation 429
Systemgrenze 164
- T
Taufläche 265
Taulinie 98
Taumel-Trockner 534
Taupunkt 233, 234
Temperaturgrenzschicht 187
Temperaturprofil
an Verdampferrohrwand 402
- Ternäre Gemische
c-Pfad 580
Prozesse 578
- Tetrahydrofuran 595, 606
- Thermische Kopplung 589
a/c-Pfad 592
a-Pfad 590
- Tonerdegel 483
Tóth 71
Treibende Konzentrationsdifferenz 381
- Trennwandkolonne 588
- Trielpunkt 7
- Trockenschrank 536
- Trocknung 533
- Trocknungsabschnitt
erster 555
zweiter 559
- Trocknungsgüter 539
- Trocknungsmittel 544
- Trocknungsverfahren 564
- Trocknungsverlauf 554
- Trocknungsverlaufskurve 563
- Trommeltrockner 538
- Tropfen
Endgeschwindigkeit 368
Koaleszenz 380
Stabilitätsgrenze 369
- Tropfengröße
gerührte Kolonnen 371
pulsierte Füllkörperkolonnen 371
RDC-Kolonne 371
Siebbodenkolonnen 371
- Tropfensäule 138
- Troutonsche Regel 10
- Turbulente Strömung 117, 122
Turbulenz
isotrope 153
Turbulenzgrad 123
- U
Übergangseinheit 247, 336
Übersättigung 436, 445, 474
Umkehrosmose 16
Umwegfaktor 514, 516
UNIFAC-Methode 53
UNIQUAC-Gleichung 52
- V
Vakuumanlagen 570
Vakuumkristallisation 421
Vakuumkristallisator 425, 427
van Laar 52
Van't Hoff'sche Gleichung 72
Van't Hoff'sches Gesetz 16
Van-der-Waals 470
Van-der-Waals Gleichung 81
Verdampfen 385
Verdampferbauarten 386
Dünnenschichtverdampfer 389
Fallfilmverdampfer 388
Naturumlaufverdampfer 387
Robert-Verdampfer 387
Verdampfer mit liegendem Rohrbündel 386
Zwangsumlaufverdampfer 388
- Verdampfungsenthalpie 10
Verdampfungsentropie 22
Verdampfungskristallisation 420
Verdampfungskristallisator 425
Verdampfungsverfahren 409
Verdrängungskristallisation 422
Verfahrensschema 569
Verkrustung
von Heizflächen 410, 477
- Vermischung der Flüssigkeit 316
Verschmutzungswiderstand 403
Verstärkungsteil 249, 250
Verteilereinrichtung
Durchströmung 147

- Vielstoffgemische 33
Vielstufenverdampfung 391, 410
Volumenanteil der dispersen Phase 148
Volumenbezogene Phasengrenzfläche 133
- W**
Walzentrockner 534
Wanderbettadsorber 490
Wärme- und Stoffübertragung 189
 bei erzwungener Konvektion 187
 bei freier Konvektion 192
 in fluidisierten Systemen 194
 in Partikelsystemen 189
Instationäre 195
- Wärmeleitfähigkeit
 von porigen Trocknungsgütern 543
- Wärmeleitung 183
- Wärmeübergang
 an kondensierende Dämpfe 197
 bei der Kondensation reiner Dämpfe 199
 bei Verdampfung reiner Flüssigkeiten 199
 beim Verdampfen von Wasser 203
- Wärmeübergangskoeffizient 184, 187
Orientierungswerte 403
- Wärmeübertragung 163, 182
Waschmittel 296
Waschmittelmenge 299
Wasserstoffchlorid 574
Watson-Gleichung 11
Weber-Zahl 131, 156
Wegfaktor 136
Widerstandsbeiwert
 Lochplatte 121
 von Glocken und Ventilböden 321
 von Lochböden 320
 von Rohren 119
 von Schüttungen 136
Wilson-Gleichung 53, 94
Wirbelkristallisator 426
Wirbelschichttrockner 537
- Z**
Zerlegung ternärer Gemische 579
 a/c-Pfad 580
 a-Pfad 579
- Zerlegungsbereich 266, 268
Zerstäubungstrockner 538
Zustandsgröße 164
Zweiphasenströmung auf Kolonnenböden 315
Zweiphasensysteme 132