

III THERMISCHE VERFAHRENSTECHNIK

A GRUNDLAGEN

1 Einleitung

Während heterogene Stoffgemische sich häufig durch mechanische Trennverfahren in ihre homogene Phasen zerlegen lassen, bedarf es bei homogenen Gemischen meistens zusätzlicher Trennverfahren. Diese sind häufig mit Temperaturveränderungen (meist Erwärmen) verbunden.

Dabei wird das homogene Gemisch in mehrere Teilströme, so genannte Fraktionen, aufgetrennt.

Die Hinweise zu weiterführenden Erklärungen oder Darstellungen im „Buch“ beziehen sich jeweils auf der Buch „Chemietechnik“ *).

2 Thermodynamische Grundlagen

2.1 Gesättigter Dampf

Betrachten wir einen geschlossenen, zum Teil mit Flüssigkeit gefüllten Behälter.

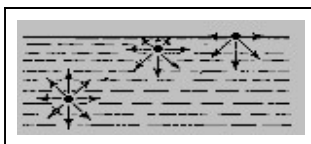


Abb.1: Anziehungskräfte auf Stoffteilchen

In der Flüssigkeit ziehen sich die Moleküle gegenseitig an, an der Oberfläche jedoch bestehen quasi keine Anziehungskräfte zwischen den Molekülen aus der Flüssigkeit und den Molekülen aus der Gasphase.

Durch die ständige Bewegung und Zusammenstöße der Moleküle entstehen energiereichere Moleküle, die es schaffen, die Anziehungskräfte an der Oberfläche zu überwinden und in die Gasphase zu gelangen.

Ein Teil der Flüssigkeit verdunstet.

Die Moleküle in der Gasphase bewegen sich schneller, stoßen auch gegeneinander und an die Wand des Behälters, woraus ein Druck, der **Dampfdruck** p_0 resultiert.

Ein Teil der Moleküle aus der Gasphase trifft auf die Oberfläche auf und wird von den Molekülen in der Flüssigkeit festgehalten. In einem abgeschlossenen Behälter entsteht so bei einer bestimmten Temperatur ein **Gleichgewicht** zwischen der Anzahl an Molekülen, die aus der Flüssigkeit in die Gasphase treten, und umgekehrt.

Der **Sättigungs-** oder **Siededampfdruck** p_{0s} ist der Druck dieses Gases über der **siedenden** Flüssigkeit. Er ist temperaturabhängig.

Man bezeichnet das Gas, das mit der siedenden Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, als **gesättigten Dampf**. Es hat gleiche Temperatur und gleichen Druck wie die siedende Flüssigkeit.

*) Dr.-Ing. Eckhard Ignatowitz
Chemietechnik
Europa-Lehrmittel Nr.: 70415
ISBN 978-3-8085-7050-0

2.1.1 Volumenveränderung

Wie verändert der Dampfdruck p_0 sich bei Verkleinerung des Behältervolumens?

Ein kleineres Volumen führt bei idealen Gasen zu einer Erhöhung des Druckes (z.B. Zylinder oder Druckluftbehälter).

Der Druck kann jedoch nicht größer werden als der Siededampfdruck p_{0s} . Der maximale Druck bleibt dadurch konstant, dass Moleküle aus der Gasphase in die Flüssigkeit übergehen, d.h. ein Teil des Dampfes kondensiert.

2.1.2 Temperaturveränderung

Wie verändert der Dampfdruck p_0 sich bei Erwärmung des Behälters?

Beim Erwärmen wird den Molekülen mehr Energie zugeführt. Dadurch schaffen mehr Moleküle aus der Flüssigkeit den Übergang in die Gasphase und der Druck über der Flüssigkeit, der Dampfdruck p_0 , steigt an.

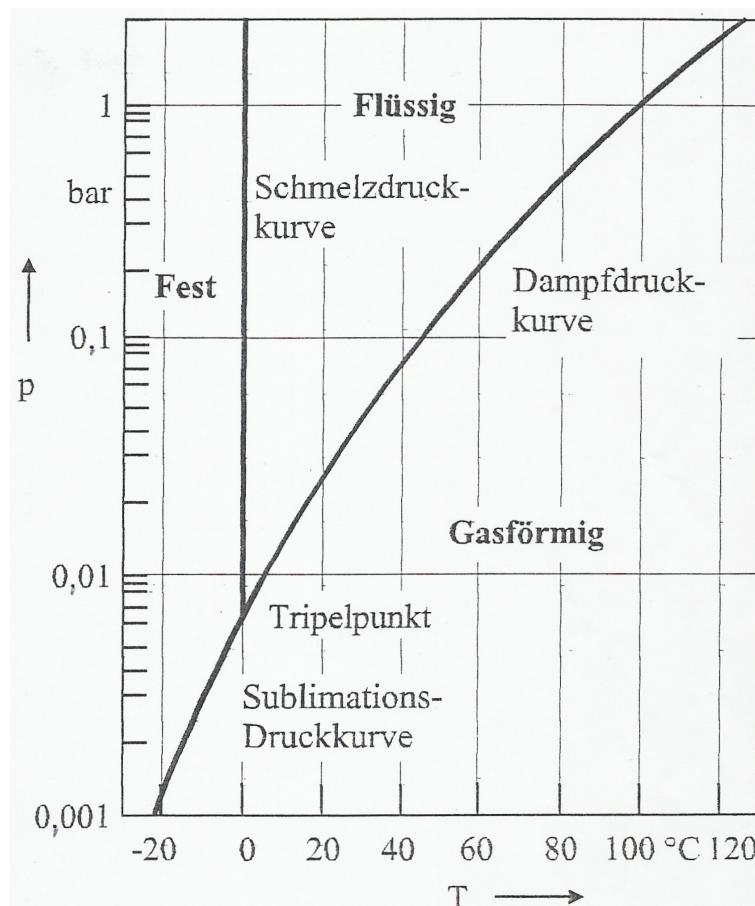
2.2 Aggregatzustandsänderungen reine Stoffe

Die Aggregatzustände und ihre Änderungen lassen sich für reine Stoffe in einem **Druck, Temperatur-Diagramm** darstellen. Die thermodynamischen Gleichgewichtszustände zwischen verschiedenen Aggregatzuständen oder Phasen werden durch Linien abgegrenzt:

Die Dampfdruck- (oder Siedepunkt-)linie trennt gasförmige und flüssige Phase.

Die Schmelzdruck- (oder Schmelzpunkt-)linie trennt flüssige und feste Phase.

Die Sublimationsdrucklinie trennt gasförmige und feste Phase.



Im Tripelpunkt treffen alle Linien zusammen, hier liegt thermodynamisches Gleichgewicht zwischen drei Phasen vor.

In Abb.2 erkennt man das Druck, Temperatur-Diagramm für einen reinen Stoff.

Abb.2: Druck, Temperatur-Diagramm von reinem Wasser

Bei der Trennverfahren der Thermischen Verfahrenstechnik werden häufig nur die Dampfdruckkurven der Stoffe gebraucht. Diese sind für die beiden Stoffe Benzol und Toluol in Abb.3 dargestellt.

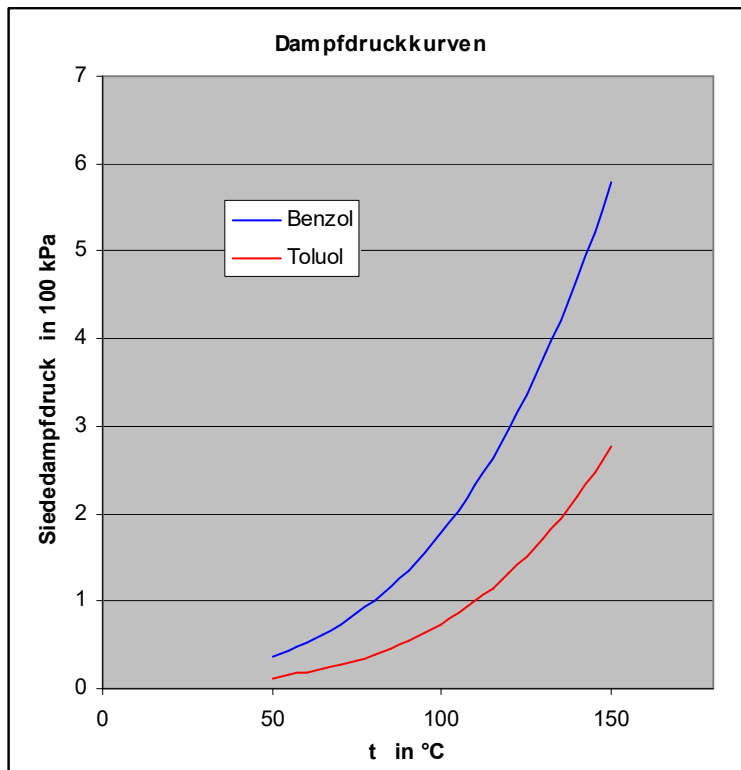


Abb.3: Dampfdruckkurven (Quelle: berechnet mit Antoine-Gleichung)

2.3 Gasgemische

Für ein **ideales Gas** gilt die **universelle** oder **thermodynamische Gasgleichung**:

Gleiche **Volumina** idealer Gase enthalten bei gleichem **Druck** und gleicher **Temperatur** die gleiche Anzahl an **Stoffteilchen**.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

p: Druck in N/m²

V: Volumen in m³

n: Stoffmenge in mol

R: universelle Gaskonstante

$$R = 8,314 \text{ J/(molK)}$$

T: Temperatur in K

Werden bei gleicher Temperatur mehrere ideale Gase (Abb.4) in einem Raum mit Volumen V gemischt, so gilt für jede Komponente i:

$$p_i V = n_i R T \quad (Gl.1)$$

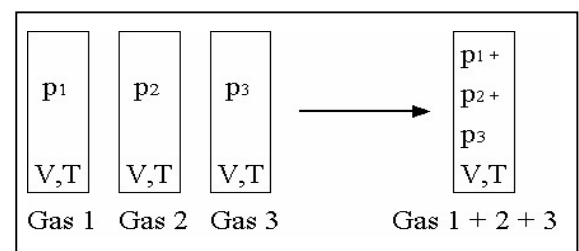


Abb.4: Gesamtdruck von Gasen mit gleichem Volumen und gleicher Temperatur

Gesetz von Dalton:

Der **Gesamtdruck** im Gasgemisch setzt sich aus den **Partialdrücken** p_i jeder einzelnen Komponente zusammen.

$$p = \sum p_i$$

p : Gesamtdruck in N/m²

p_i : Partialdruck in N/m²

Um die Menge eines Gases in einem Gemisch anzugeben, verwendet man den **Molanteil** oder **Stoffmengenanteil** eines Gases:

Molanteil (Stoffmengenanteil)

einer Komponente in einem Gasgemisch.

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

y_i : Molanteil der Komponente i im Gas in %/100
($0 \leq y_i \leq 1$)

n_i : Stoffmenge der Komponente i im Gas in mol

n : Gesamtstoffmenge im Gas in mol

Aus Gleichung 1 und der idealen Gasgleichung erhält man:

$$\frac{p_i \cdot V}{p \cdot V} = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{n \cdot R \cdot T}$$

Unter Berücksichtigung des Molanteils ergibt sich somit:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad (Gl.2)$$

Stellt man die Gleichung um, so ergibt sich eine wichtige Ausdrucksform für das **Gesetz von Dalton**:

$$p_i = y_i p$$

(Gl.3)

Anmerkung:

Für die Mischung verschiedener Gaskomponenten unterschiedlicher Volumina bei gleichem Ausgangsdruck (Abb.5) gilt:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{pV_i}{RT} \cdot \frac{RT}{pV}$$

somit $y_i = \frac{V_i}{V}$

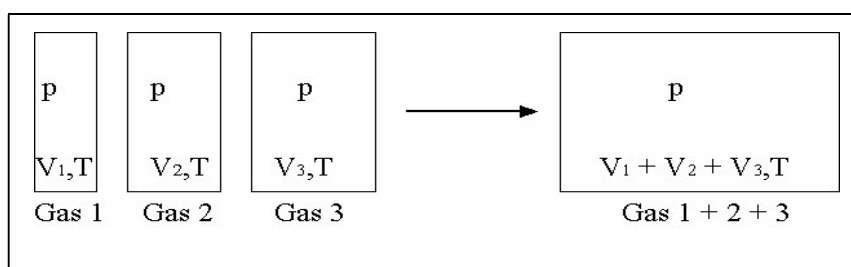


Abb.5: Gesamtdruck von Gasen mit gleichem Druck und gleicher Temperatur

2.4 Lösungen

Lösungen bestehen aus einem Lösungsmittel (einer Flüssigkeit), und dem oder den gelösten Stoffen, die ursprünglich fest, flüssig oder gasförmig waren.

Der **Molanteil** oder **Stoffmengenanteil** der Komponente i in der Flüssigkeit gibt den Anteil dieser Komponente in der Lösung an:

Molanteil (Stoffmengenanteil) einer Komponente in einer Lösung.

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

x_i : Molanteil (Molenbruch) der Komponente i in der Lösung in %/100 ($0 \leq x_i \leq 1$)

n_i : Stoffmenge der Komponente i in der Lösung in mol

n : Gesamtstoffmenge in der Lösung in mol

Für den Gleichgewichtszustand zwischen einer Lösung und der Gasphase d.h. dem Dampf über der Flüssigkeit, gilt das

Gesetz von Raoult:

Der **Dampfdruck** einer **Lösung** ist gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und dem Molanteil des Lösungsmittels.

$$p_i = x_i \cdot p_{0i}$$

p_i : Partialdruck in N/m²

x_i : Molanteil in %/100

p_{0i} : Dampfdruck der Komponente i in N/m²

Wenn alle Komponenten i einer Lösung dem Gesetz von Raoult folgen, spricht man von einer **idealen Lösung**.

Stark verdünnte Lösungen und Lösungen chemisch ähnlicher Komponenten sind annähernd ideale Lösungen.

2.5 Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichte

Die meisten thermischen Trennverfahren (Destillation, Absorption) dienen zum Trennen von Flüssigkeiten, wobei Aggregatzustandsänderungen mit der Gasphase erfolgen.

Betrachten wir das quasi binäre Gemisch Luft:

Siedepunkt von Stickstoff: $T_{S,N_2} = -195^\circ\text{C}$. Molanteil in der Gasphase: $y_1 = 0,79$.

Siedepunkt von Sauerstoff: $T_{S,O_2} = -183^\circ\text{C}$. Molanteil in der Gasphase: $y_2 = 0,21$.

Wenn man das Gemisch bis zur Bildung der ersten Flüssigkeitstropfen abkühlt, stellt man fest, dass es sich bei diesen Tropfen nicht um reinen Sauerstoff handelt. Es ist ein Gemisch mit einem Sauerstoff-Molanteil von ca. $x_2 = 0,5$.

Ebenso enthalten beim Erwärmen von flüssiger Luft die ersten Gasblasen nicht reinen Stickstoff, sondern nur einen höheren Molanteil an Stickstoff.

Beim **thermischen Trennen** von Gemischen erhält man **keine reinen Stoffe**. Die **getrennten Fraktionen** werden an den entsprechenden **Komponenten angereichert**.

Die Erklärung für diese Vorgänge liefern die Gesetze von **Dalton** und **Raoult**.

2.5.1 Siedelinie eines Zweistoffgemisches im Druckdiagramm

Betrachten wir ein Zweistoffgemisch bei einer **bestimmten Temperatur** (Temperatur ist **konstant**).

Wir wählen den **Index 1** für die nieder- oder **leichterflüchtige Komponente**, d.h. den Stoff mit dem kleineren Siedepunkt.

Das Gesetz von Dalton besagt:

$$p = p_1 + p_2$$

Nach Raoult gelten:

$$p_1 = x_1 p_{01}$$

und $p_2 = x_2 p_{02}$

Für ein Zweistoffgemisch muss gelten:

$$x_1 + x_2 = 1$$

oder $x_2 = 1 - x_1$

Somit errechnet sich der Gesamtdruck zu:

$$\begin{aligned} p &= x_1 p_{01} + x_2 p_{02} \\ &= x_1 p_{01} + (1 - x_1) p_{02} \end{aligned}$$

$$p = x_1 (p_{01} - p_{02}) + p_{02} \quad (Gl.4)$$

Dies ist eine lineare Funktion des Druckes, der sich in Abhängigkeit des Molanteils der leichterflüchtigen Komponente in der Flüssigkeit darstellen lässt.

Trägt man die Partialdrücke und den Gesamtdruck über dem Molanteil in der Lösung auf, erhält man ein **Druckdiagramm** (Abb.6). Es gilt bei konstanter Temperatur.

Die Gesamtdruckkurve entspricht der **Siedelinie** des Zweistoffgemisches. Bei **Unterschreiten dieses Druckes** beginnt die Flüssigkeit zu sieden.

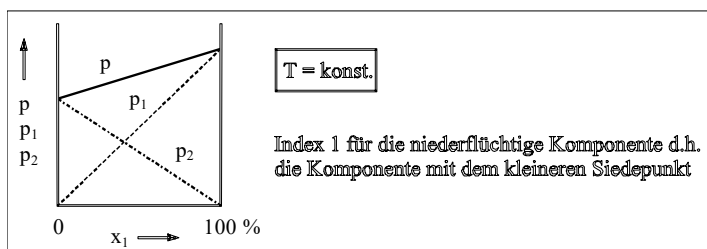


Abb.6: Druckdiagramm eines idealen Zweistoffgemisches

Die Siedelinie realer Zweistoffgemische weicht von dem linearen Verlauf ab. Im Buch (Bild 2 S. 432) ist sie beispielhaft dargestellt.

2.5.2 Taulinie eines Zweistoffgemisches im Druckdiagramm

Berechnen wir den Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Konzentration in der Gasphase.

(Gl.3) besagt: $p_i = y_i p$

Mit dem Gesetz von Raoult erhält man:

$$x_i p_{0i} = y_i p \quad (Gl.5)$$

Umgestellt: $x_i = \frac{p}{p_{0i}} y_i$

Eingesetzt in die Summe der Molanteile in der Lösung:

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= \frac{p}{p_{01}} y_1 + \frac{p}{p_{02}} y_2 \\ &= p \left(\frac{y_1}{p_{01}} + \frac{y_2}{p_{02}} \right) = p \left(\frac{y_1 p_{02} + y_2 p_{01}}{p_{01} p_{02}} \right) \end{aligned}$$

Für ein Zweistoffgemisch gilt:

$$x_1 + x_2 = 1$$

und: $y_1 + y_2 = 1$

d.h. $y_2 = 1 - y_1$

Man erhält somit

$$\begin{aligned} 1 &= p \left(\frac{y_1 p_{02} + (1 - y_1) p_{01}}{p_{01} p_{02}} \right) \\ p &= \frac{p_{01} p_{02}}{y_1 p_{02} + (1 - y_1) p_{01}} \\ p &= \frac{p_{01} p_{02}}{p_{01} - y_1 (p_{01} - p_{02})} \quad (Gl.6) \end{aligned}$$

Diese Funktion von p in Abhängigkeit des Molanteils der leichterflüchtigen Komponente in der Flüssigkeit wird durch eine Hyperbel (Abb.7) im Druckdiagramm (bei konstanter Temperatur) dargestellt.

Es ist die **Taulinie** (oder **Kondensationslinie**) des Zweistoffgemisches: bei **Druckerhöhung** über der Taulinie beginnt der Dampf zu **kondensieren** (zu „tauen“).

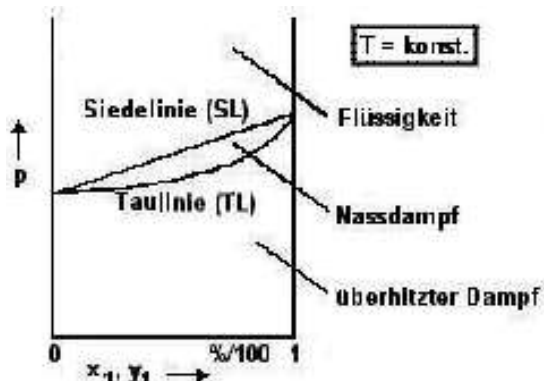


Abb.7: Druckdiagramm eines idealen Zweistoffgemisches

Das Gebiet zwischen Siedelinie SL und Taulinie TL bezeichnet man als **Nassdampfgebiet**.

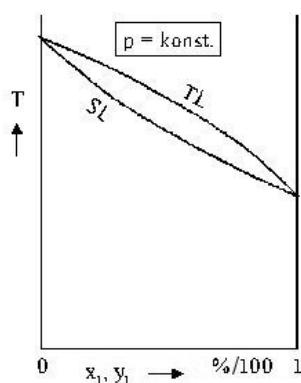
Für die geltende Temperatur zeigt Abb.7 bei einem bestimmten Gesamtdruck, dass eine Flüssigkeit mit einer bestimmten Konzentration (z.B. x_1) mit einem Dampf einer bestimmten Konzentration (dann y_1) im Gleichgewicht steht.

Das Diagramm gilt nur für ein ideales Zweistoffgemisch mit vollkommener Mischbarkeit im flüssigen und gasförmigen Zustand.

2.5.3 Siedelinie und Taulinie eines Zweistoffgemisches im Siedediagramm

In der Technik laufen die Reaktionen häufiger bei **konstantem Druck** als bei konstanter Temperatur ab. Die Gründe hierfür sind:

- Viele Reaktionen finden in offenen Behältern statt, d.h. bei Umgebungsdruck.
- Die Regelung des Reaktionsablaufes durch die Veränderung von Temperaturen ist einfacher.



In Abb.8 ist das Siedediagramm eines idealen Zweistoffgemisches dargestellt.

Man hat ähnlich wie im Druckdiagramm die Siedelinie und die Taulinie dargestellt. Dazwischen befindet sich wiederum das Nassdampfgebiet.

Abb.8: Siedediagramm eines idealen Zweistoffgemisches

Anmerkung:

Das Siedediagramm kann für ein ideales Zweistoffgemisch aus den Dampfdruckkurven der beiden Komponenten konstruiert werden (Abb.9).

Hierbei ist der Gesamtdruck p jeweils konstant. Die **Molanteile** sind ebenso wie die Dampfdrücke temperaturabhängig. Sie **müssen berechnet** werden:

Aus Gl.4 erhält man $x_1(T) = \frac{p - p_{02}(T)}{p_{01}(T) - p_{02}(T)}$ zur Berechnung der Siedelinie, und

Gl.5 umgestellt ergibt: $y_1(T) = \frac{p_{01}(T)}{p} \cdot x_1(T)$ zur Berechnung der Taulinie.

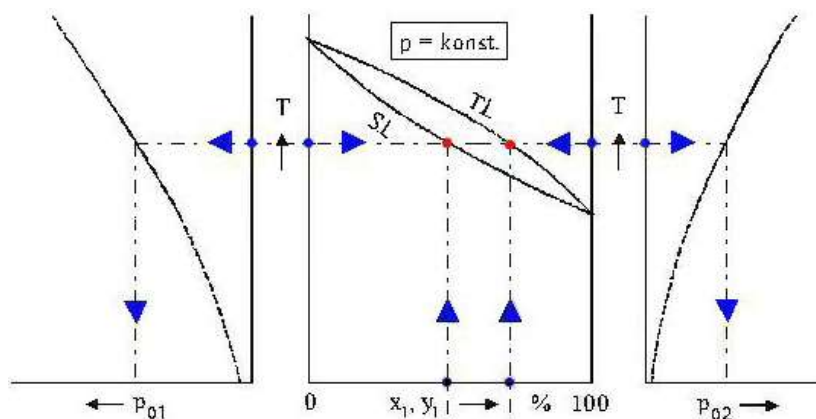


Abb.9: Konstruktion des Siedediagramms aus den Dampfdruckkurven (ideales Zweistoffgemisch)

2.5.4 Gleichgewichtskurve eines Zweistoffgemisches

Ideale Zweistoffgemische

Die Änderungen der Aggregatzustände können bei **konstantem Druck** durch die Siede- und Taulinie im Siedediagramm und durch die **Gleichgewichtskurve** nach **McCabe-Thiele** dargestellt werden.

In der **Gleichgewichtskurve** ist für ein Zweistoffgemisch die **Konzentration der leichterflüchtigen Komponente in der Gasphase** (y_1) über der **Konzentration in der flüssigen Phase** (x_1) aufgetragen.

Die Gleichgewichtskurve (y_1, x_1) lässt sich Punkt für Punkt (Abb.10) aus der Siedelinie und der Taulinie des Siedediagramms konstruieren.

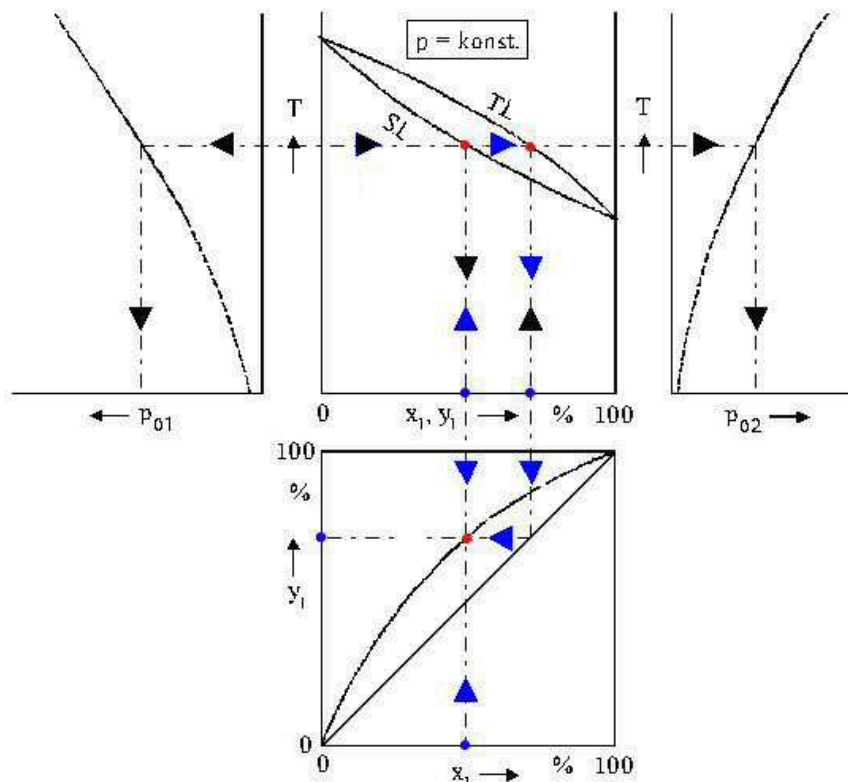


Abb.10: Konstruktion der Gleichgewichtskurve aus dem Siedediagramm (ideales Zweistoffgemisch)

Je weiter die Gleichgewichtskurve von der 45°-Linie entfernt ist, desto einfacher lassen sich die beiden Komponenten trennen.

Nicht ideale Zweistoffgemische

Nicht ideale Zweistoffgemische folgen nicht den Gesetzen von Dalton (für ideale Gase) und Raoult (für ideale Lösungen).

Die entsprechenden Siedekurven (Abb.11) können ein **Siedepunktminimum** oder ein **Siedepunktmaximum** aufweisen. In den Gleichgewichtskurven (Abb.11) bezeichnet man den Schnittpunkt mit der 45°-Linie als **azeotropen Punkt**.

Ein Beispiel für ein Zweistoffgemische mit Siedepunktminimum ist Ethanol/Wasser (azeotroper Punkt bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa: $x_1 = 0,894$).

Sapetersäure/Wasser besitzt einen Siedepunktmaximum (azeotroper Punkt bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa: $x_1 = 0,386$).

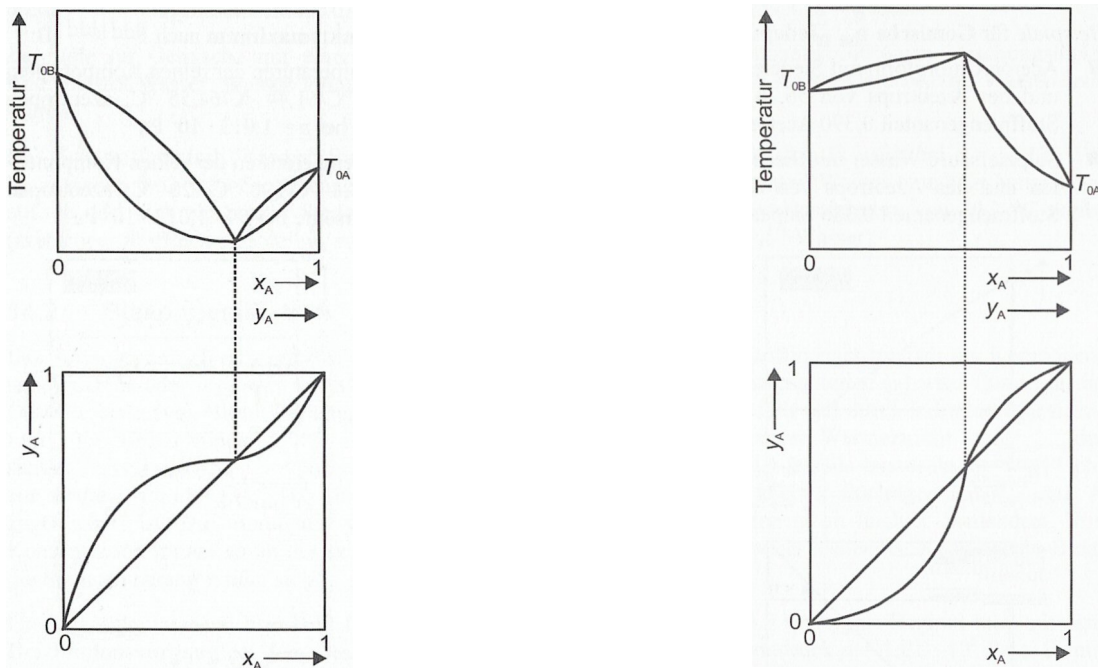


Abb.10: Siede- und Gleichgewichtsdiagramm mit Siedepunktminimum (links) bzw. Siedepunktmaximum (rechts) (Quelle: Schwister/Taschenbuch der Verfahrenstechnik)