

## 1

## Grundlagen

Die Auslegung und Beschreibung verfahrenstechnischer Prozesse, insbesondere von Prozessen der thermischen Trennverfahren, setzt die Kenntnisse einiger grundlegender verfahrenstechnischer Konzepte [1.1] voraus, die im Folgenden aufgelistet sind:

- *Beschreibung der Zusammensetzung einer Mischung* aus mehreren Komponenten mithilfe von unterschiedlichen Konzentrationsmaßen. Je nach Aufgabenstellung und Natur des zu betrachtenden Prozesses kann die mathematische Beschreibung durch die geschickte Wahl des Konzentrationsmaßes erheblich vereinfacht werden;
- *Bilanzierung des Prozesses* auf Basis von Massen-, Energie- und ggf. Atom- und Impulsbilanzen (bei chemischen Reaktionen bzw. bei der detaillierten Betrachtung von Strömungen);
- Beschreibung des *Phasengleichgewichtes* zwischen mehreren koexistierenden Phasen;
- Beschreibung der *Kinetik von Ausgleichsvorgängen* in Systemen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden (Wärme- und Stoffübertragung).

Im Rahmen dieses Kapitels werden Beispiele zu den oben genannten Konzepten erläutert, wobei insbesondere auf die Beschreibung der Phasengleichgewichte eingegangen wird, die in den Folgekapiteln benötigt werden. Dabei wird intensiv die in der Praxis oft lästige aber unumgängliche Umrechnung von Konzentrationsmaßen geübt.

Zu vielen der folgenden Aufgaben stehen vorbereitete, interaktive EXCEL-Arbeitsblätter zur Verfügung, mit denen die Zahlenrechnungen im Einzelnen nachvollzogen werden können. Darüber hinaus können damit die Rechnungen unter Vorgabe veränderter Stoffwerte und Prozessdaten automatisiert wiederholt werden.

Falls Gleichungen oder Gleichungssysteme analytisch nicht gelöst werden können, so steht dazu das numerische Werkzeug EXCEL-SOLVER zur Verfügung.

**Die Arbeitsblätter lassen sich über den button „Zusatzmaterial“ unter Verwendung des folgenden links herunterladen:**

[www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/](http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/)

**Aufgabe 1.1****Dichten und Konzentrationsangaben für Gemische**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Ein Hochofengichtgas fällt bei einem Gesamtdruck von 1,2 bar absolut und einer Temperatur von 300 °C an und setzt sich aus 2 Vol.-% Wasserstoff, 30 Vol.-% Kohlenmonoxid, 8 Vol.-% Kohlendioxid und 60 Vol.-% Stickstoff zusammen.

Berechnen Sie

- die Normdichten der Einzelgase und des Gasgemischs,
- die Dichte des Gasgemischs bei Prozessbedingungen,
- die mittlere Molmasse des Gasgemischs,
- die Partialdrücke der Einzelgase,
- die Zusammensetzung des Gasgemischs in Molenbrüchen (nach DIN 1310 auch Stoffmengenanteil) und Massenbrüchen (Massenanteilen),
- die Kohlendioxidmolbeladung, wenn auf das kohlendioxidfreie Restgas (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff) bezogen wird.

**Grundlagen und Lösungshinweise****Normzustände**

Der *physikalische Normzustand* ist mit der *Normtemperatur*  $T_N = 273,15 \text{ K}$  (0 °C) und mit dem *Normdruck*  $p_N = 1,01325 \text{ bar}$  (1 atm) festgelegt (*standard temperature and pressure*, STP). Zu unterscheiden ist der physikalische Normzustand vom *thermodynamischen Standardzustand* bei 298,15 K (25 °C) und 1,01325 bar (1 atm). Einige Autoren definieren den thermodynamischen Standardzustand auch bei 298,15 K (25 °C) und 1 bar (*standard ambient temperature and pressure*, SATP) [1.2]. Der thermodynamische Standardzustand wird vor allem in der chemischen Thermodynamik verwendet, da Größen wie z. B. die molare Standardbildungsenthalpie bei thermodynamischen Standardbedingungen tabelliert sind. Bezüglich des Normzustandes ist also Vorsicht geboten, damit keine Verwechslungen oder Missverständnisse auftreten.

Ein ideales Gas nimmt im physikalischen Normzustand (0 °C, 1 atm) ein *Normmolvolumen* von  $\bar{V}_N = 22,415 \text{ m}^3/\text{kmol}$  ( $\hat{=} 22,415 \text{ l/mol}$ ) ein. Ein *Normkubikmeter*  $\text{m}_N^3$  eines idealen Gases enthält damit eine Stoffmenge von  $1/\bar{V}_N = 44,614 \text{ mol}$ .<sup>1)</sup>

Ausgehend von der *Idealgasgleichung* (auch ideale Gasgleichung)

$$p \cdot V = n \cdot \bar{R} \cdot T \quad (1.1)$$

1) In verfahrenstechnischen Fließbildern erfolgt die Quantifizierung eines Gasstroms gerne in Normkubikmeter pro Stunde ( $\text{m}_N^3/\text{h}$ ), da damit der Stoffmengenstrom eindeutig definiert ist, was bei bloßer Angabe des Betriebsvolumenstroms nicht der Fall wäre, da dieser temperatur- und druckabhängig ist.

mit dem Systemdruck  $p$ , dem Systemvolumen  $V$ , der Stoffmenge  $n$  und der absoluten (Kelvin-) Temperatur  $T$ , errechnet sich bei Kenntnis der universellen (molaren) Gaskonstante,  $\bar{R} = 8,314\,47 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$ , das Normvolumen eines idealen Gases  $\bar{V}_N$  wie folgt:

$$\begin{aligned}\bar{V}_N &= \frac{V_N}{n} = \frac{\bar{R} \cdot T_N}{p_N} = \frac{8,314\,47 \cdot 273,15}{1,013\,25} \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot \text{K} \\ &= 2241,5 \cdot \frac{10^3 \cdot \text{N} \cdot \text{m}}{\text{kmol} \cdot 10^5 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 22,415 \text{ m}^3/\text{kmol}\end{aligned}\quad (1.2)$$

Dabei ist sowohl  $\bar{V}_N$  als auch die Stoffmenge, die einem Normkubikmeter  $\text{m}_N^3$  eines idealen Gases entspricht, unabhängig von der Teilchenart und damit Zusammensetzung der Mischung.

### Dichten von Gas- und Flüssigkeitsgemischen

Für ein ideales Gas entsprechen die *Volumenanteile*  $r_i$  der Komponenten  $i$  der Gasphase den Molenbrüchen  $y_i$ . Zur Berechnung der *Normdichte der Einzelgase*  $\rho_{N,i}$  sowie der *Normdichte der Gasmischung*  $\rho_N$  dienen deshalb folgende Beziehungen:

$$\rho_{N,i} = \frac{M_i}{\bar{V}_N} \quad (1.3)$$

$$\rho_N = \sum r_i \cdot \rho_{N,i} = \sum y_i \cdot \rho_{N,i} \quad (1.4)$$

$M_i$  ist dabei die Molmasse der Komponente  $i$ .

Durch Einsetzen der Beziehung für die Normdichte der Einzelgase (Gl. (1.3)) lässt sich Gl. (1.4) umformen und man erhält einen weiteren Ausdruck für die Normdichte der Gasmischung  $\rho_N$ :

$$\rho_N = \sum y_i \cdot \rho_{N,i} = \sum y_i \cdot \frac{M_i}{\bar{V}_N} = \frac{1}{\bar{V}_N} \cdot \sum (y_i \cdot M_i) = \frac{M}{\bar{V}_N} \quad (1.5)$$

Dabei entspricht  $M$  der *mittleren* (scheinbaren) *Molmasse* des Stoffgemischs und berechnet sich wie folgt:

$$M = \sum y_i \cdot M_i \quad (1.6)$$

Zur Umrechnung der Normdichten der Einzelgase  $\rho_{N,i}$  bzw. der Gasmischung  $\rho_N$  auf die Partialdichte der Einzelgase  $\rho_{g,i}$  bzw. auf die Dichte der Gasmischung  $\rho_g$  bei Prozessbedingungen ( $p$  und  $T$ ) dient wiederum die Idealgasgleichung:

$$\rho_{g,i} = \rho_{N,i} \cdot \frac{p}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T} = \frac{p \cdot M_i}{\bar{R} \cdot T} \quad (1.7)$$

$$\rho_g = \rho_N \cdot \frac{p}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T} = \frac{p \cdot M}{\bar{R} \cdot T} \quad (1.8)$$

Die Beziehungen zur Berechnung der *Dichte* der Gasmischung (Gln. (1.5) bzw. (1.8)) sind deshalb so einfach, da für ideale Gase das Normvolumen  $\bar{V}_N$  unabhängig von der Teilchenart  $i$  ist.

Für flüssige Mischungen ergibt sich ein etwas komplizierter Zusammenhang, da das *Molvolumen einer reinen Flüssigkeit*  $\bar{V}_{l,i}$  komponentenabhängig ist.

$$\bar{V}_{l,i} = \frac{M_i}{\rho_{l,i}} \quad (1.9)$$

Werte für die Dichten der reinen Flüssigkeiten  $\rho_{l,i}$  müssen Tabellenwerken entnommen werden und weisen in der Regel eine merkliche Temperaturabhängigkeit auf. Die *Dichte einer idealen flüssigen Mischung* ergibt sich analog zu Gl. (1.5):

$$\rho_{l,\text{ideal}} = \frac{M}{\bar{V}_{l,\text{ideal}}} \quad (1.10)$$

wobei  $M$  wiederum der mittleren Molmasse und  $\bar{V}_{l,\text{ideal}}$  dem mittleren Molvolumen der idealen flüssigen Mischung entspricht, das für Flüssigkeiten allerdings durch Mittelung der Molvolumina der reinen Komponenten  $\bar{V}_{l,i}$  mit den Molenbrüchen  $x_i$  berechnet werden muss.

$$\bar{V}_{l,\text{ideal}} = \sum x_i \cdot \bar{V}_{l,i} = \sum x_i \cdot \frac{M_i}{\rho_{l,i}} \quad (1.11)$$

Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Mischung von Flüssigkeiten merkliche Abweichungen von einer idealen flüssigen Mischung auftreten können. Die Bestimmung dieser Abweichungen (sog. Mischungs- oder *Exzessgrößen*) wird im Folgenden am Beispiel des mittleren Molvolumens gezeigt:

$$\bar{V}_{M,l} = \bar{V}_{l,\text{exp}} - \bar{V}_{l,\text{ideal}} \quad (1.12)$$

In der Praxis kann das mittlere Mischungs- bzw. Exzessmolvolumen  $\bar{V}_{M,l}$  sowohl positiv als auch negativ sein, d. h., die Mischung kann im Vergleich zu einer idealen Mischung expandieren (Volumen nimmt zu, Dichte nimmt ab) oder kontrahieren (Volumen nimmt ab, Dichte nimmt zu). Bei einer Wasser-Ethanol-Mischung nimmt in einem mittleren Zusammensetzungsbereich (10–90 mol-% Ethanol) bei Raumtemperatur das mittlere Molvolumen um 1–3 % gegenüber einer idealen Mischung ab, d. h., die Mischung kontrahiert, und die Dichte ist dementsprechend größer als für eine ideale Mischung vorhergesagt. Zahlenwerte für das Exzessvolumen müssen im Allgemeinen experimentell bestimmt werden.

### Partialdrücke

Bei Gemischen idealer Gase erfüllt jede Gaskomponente  $i$  das Gesamtvolumen  $V$  so, als sei sie alleine vorhanden. Sie übt dabei einen *Partialdruck*  $p_i$  aus, der proportional zum Molenbruch  $y_i$  (auch Stoffmengenanteil genannt) der Komponente  $i$  ist.

$$p_i = y_i \cdot p \quad (1.13)$$

Der *Gesamtdruck*  $p$  der Gasmischung entspricht der Summe der Partialdrücke  $p_i$  (*Dalton'sches Gesetz*).

$$p = \sum p_i \quad (1.14)$$

#### Konzentrationsmaße Molenbruch, Massenbruch und Molbeladung

Der *Molenbruch*  $y_i$ <sup>2)</sup> setzt die molare Stoffmenge  $n_i$  der Komponente  $i$  ins Verhältnis zur insgesamt in der Mischung vorhandenen Stoffmenge  $n$ .

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (1.15)$$

Dementsprechend ist der *Massenbruch*  $w_i$  einer Komponente  $i$  das Verhältnis der Masse  $m_i$  der Komponente  $i$  zur insgesamt in der Mischung vorhandenen Masse  $m$ .

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (1.16)$$

Für beide Konzentrationsmaße folgt, dass sich die Summe der Molenbrüche bzw. Massenbrüche einer Mischung zu eins ergibt. Dies kann zur Überprüfung von Konzentrationsberechnungen benutzt werden.

$$\sum y_i = \sum \frac{n_i}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum n_i = \frac{n}{n} = 1 \quad (1.17)$$

$$\sum w_i = \sum \frac{m_i}{m} = \frac{1}{m} \cdot \sum m_i = \frac{m}{m} = 1 \quad (1.18)$$

In einer binären Mischung aus den Komponenten 1 und 2 ist die *Molbeladung*  $Y_1$  der Komponente 2 mit der Komponente 1 wie folgt definiert:

$$Y_1 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_1/n}{n_2/n} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{y_1}{1 - y_1} \quad (1.19)$$

Die Molbeladung gibt an, mit wie vielen Molen der Komponente (1) die Trägerkomponente (2) beladen ist. Ist in einem Vielkomponentengemisch nur eine bezüglich einer Stoffumwandlung „aktive“ Komponente (1) enthalten, so fasst man zweckmäßigerweise die restlichen Komponenten (2), (3), ... zu einem „inerten“ Trägerstoffgemisch  $T$  zusammen und erhält für die *Trägerstoffbeladung*  $Y_1$  mit der Komponente (1):

$$Y_1 = \frac{n_1}{n_T} = \frac{n_1}{n_2 + n_3 + \dots} = \frac{y_1}{y_2 + y_3 + \dots} = \frac{y_1}{1 - y_1} \quad (1.20)$$

Weitere gebräuchliche Konzentrationsmaße sind in Tab. 1.1 zusammengefasst. Formeln zur Umrechnung zwischen verschiedenen Konzentrationsmaßen sowie zur Berechnung der mittleren Molmasse  $M$  bei Verwendung eines beliebigen Konzentrationsmaßes werden in Tab. 1.2 angegeben.

2) Zur Beschreibung der Zusammensetzung einer Gasmischung wird im Allgemeinen der Molenbruch  $y_i$  verwendet, wohingegen für flüssige Mischungen der Molenbruch  $x_i$  dient.

**Tab. 1.1** Konzentrationsmaße für die Komponente  $i$  in einem Gemisch aus  $k$  Komponenten ( $m_i$  bzw.  $m_B$  – Masse der Komponente  $i$  bzw. B;  $n_i$  bzw.  $n_B$  – Molmengen der Komponenten  $i$  bzw. B;  $V$  – Gesamtvolumen des Gemisches).

Stoffmengen- anteil Molanteil Molenbruch	Massenanteil Massenbruch	Bezugskomponente B				
		Molbela- dung (Beladung von B mit $i$ )	Massen- beladung (Beladung von B mit $i$ )	Molalität	Molarität Volumen- konzentra- tion	Partial- dichte Massenkonzentration
$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} = \frac{n_i}{n}$	$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^k m_j} = \frac{m_i}{m}$	$X_i = \frac{n_i}{n_B}$	$X_{m,i} = \frac{m_i}{m_B}$	$c_{m,i} = \frac{n_i}{m_B}$	$c_i = \frac{n_i}{V}$	$\rho_i = \frac{m_i}{V}$

### Lösungen und Zahlenrechnungen

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Gesamtdruck:  $p = 1,2$  bar,  
 Temperatur:  $\vartheta = 300$  °C,  
 Volumenanteile:  $r_{\text{H}_2} = 0,02$  ( $\hat{=}$  2 Vol.-%),  $r_{\text{CO}} = 0,3$ ,  $r_{\text{CO}_2} = 0,08$ ,  
 $r_{\text{N}_2} = 0,6$ ;  
 Stoffdaten: Molmassen:  $M_{\text{H}_2} = 2$  kg/kmol,  $M_{\text{CO}} = 28$  kg/kmol,  
 $M_{\text{CO}_2} = 44$  kg/kmol,  $M_{\text{N}_2} = 28$  kg/kmol.  
 Ideale Gaskonstante:  $\bar{R} = 8,314\,47$  kJ/(kmol K)

### Normdichte der Einzelgase und der Gasmischung

$$\rho_{\text{N,H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{\bar{V}_{\text{N}}} = \frac{2 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot 22,42 \text{ m}^3} = 0,089 \text{ kg/m}^3$$

entsprechend:  $\rho_{\text{N,CO}} = 1,249 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{N,CO}_2} = 1,963 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{\text{N,N}_2} = 1,249 \text{ kg/m}^3$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{N}} &= \sum r_i \cdot \rho_{\text{N},i} = r_{\text{H}_2} \cdot \rho_{\text{N,H}_2} + r_{\text{CO}} \cdot \rho_{\text{N,CO}} + r_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{N,CO}_2} + r_{\text{N}_2} \cdot \rho_{\text{N,N}_2} \\ &= (0,02 \cdot 0,089 + 0,3 \cdot 1,249 + 0,08 \cdot 1,963 + 0,6 \cdot 1,249) \text{ kg/m}^3 \\ &= 1,283 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

oder alternativ unter Verwendung der mittleren Molmasse  $M$ :

$$\begin{aligned} M &= \sum y_i \cdot M_i = y_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} + y_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} \\ &= (0,02 \cdot 2 + 0,30 \cdot 28 + 0,08 \cdot 44 + 0,60 \cdot 28) \text{ kg/kmol} \\ &= 28,76 \text{ kg/kmol} \end{aligned}$$

$$\rho_{\text{N}} = \frac{M}{\bar{V}_{\text{N}}} = \frac{28,76 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot 22,42 \text{ m}^3} = 1,283 \text{ kg/m}^3$$

**Tab. 1.2** Umrechnungsbeziehungen zwischen Konzentrationsmaßen einer Gemischkomponente  $i$  in einem Gemisch aus  $k$  Komponenten, Bezugskomponente B für Beladungen und Molalität.

		Bezugskomponente B					
gegeben	$x_i$	$w_i$	$X_i$	$X_{m,i}$	$c_{m,i}$	$c_i$	$\rho_i$
→							
↓ gesucht			mit $X_B = 1$	mit $X_{m,B} = 1$	mit $c_{m,B} = \frac{1}{M_B}$		
$x_i =$	-	$\frac{w_i}{M_i}$	$\frac{X_i}{\sum_{j=1}^k X_j}$	$\frac{X_{m,i}}{M_i}$	$\frac{c_{m,i}}{\sum_{j=1}^k c_{m,j}}$	$\frac{c_i}{\sum_{j=1}^k c_j}$	$\frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^k \frac{\rho_j}{M_j}}$
$w_i =$	$\frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot M_j}$	-	$\frac{X_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k X_j \cdot M_j}$	$\frac{X_{m,i}}{\sum_{j=1}^k X_{m,j}}$	$\frac{c_{m,i} \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k c_{m,j} \cdot M_j}$	$\frac{c_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k c_j \cdot M_j}$	$\frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^k \rho_j} = \frac{\rho_i}{\rho}$
$X_i =$	$\frac{x_i}{x_B}$	$\frac{w_i}{\frac{w_B}{M_B}}$	-	$X_{m,i} \cdot \frac{M_B}{M_i}$	$c_{m,i} \cdot M_B$	$\frac{c_i}{c_B}$	$\frac{\rho_i}{\frac{\rho_B}{M_B}}$
$X_{m,i} =$	$\frac{x_i \cdot M_i}{x_B \cdot M_B}$	$\frac{w_i}{w_B}$	$X_i \cdot \frac{M_i}{M_B}$	-	$c_{m,i} \cdot M_i$	$\frac{c_i \cdot M_i}{c_B \cdot M_B}$	$\frac{\rho_i}{\rho_B}$
$c_{m,i} =$	$\frac{x_i}{x_B \cdot M_B}$	$\frac{w_i}{w_B} \cdot \frac{1}{M_i}$	$\frac{X_i}{M_B}$	$\frac{X_{m,i}}{M_i}$	-	$\frac{c_i}{c_B \cdot M_B}$	$\frac{\rho_i}{\rho_B} \cdot \frac{1}{M_i}$
$c_i =$	$\frac{x_i}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot M_j} \cdot \rho$	$\frac{w_i}{M_i} \cdot \rho$	$\frac{X_i}{\sum_{j=1}^k X_j \cdot M_j} \cdot \rho$	$\frac{X_{m,i}}{\sum_{j=1}^k X_{m,j}} \cdot \rho$	$\frac{c_{m,i}}{\sum_{j=1}^k c_{m,j} \cdot M_j} \cdot \rho$	-	$\frac{\rho_i}{M_i}$
$\rho_i =$	$\frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot M_j} \cdot \rho$	$w_i \cdot \rho$	$\frac{X_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k X_j \cdot M_j} \cdot \rho$	$\frac{X_{m,i}}{\sum_{j=1}^k X_{m,j}} \cdot \rho$	$\frac{c_{m,i} \cdot M_i}{\sum_{j=1}^k c_{m,j} \cdot M_j} \cdot \rho$	$c_i \cdot M_i$	-
Mittlere Molmasse $M =$	$\frac{\sum_{j=1}^k x_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^k x_j}$	$\frac{1}{\sum_{j=1}^k \frac{w_j}{M_j}}$	$\frac{\sum_{j=1}^k X_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^k X_j}$	$\frac{\sum_{j=1}^k X_{m,j}}{\sum_{j=1}^k \frac{X_{m,j}}{M_j}}$	$\frac{\sum_{j=1}^k c_{m,j} \cdot M_j}{\sum_{j=1}^k c_{m,j}}$	$\frac{\sum_{j=1}^k c_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^k c_j}$	$\frac{\sum_{j=1}^k \rho_j}{\sum_{j=1}^k \frac{\rho_j}{M_j}}$

$$\rho = \frac{\sum_{j=1}^k m_j}{V} = \sum_{j=1}^k \rho_j \quad \text{Dichte der Gesamtmischung (i. A. experimentell zu bestimmen)}$$

**Dichte der Gasmischung bei Prozessbedingungen**

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_N \cdot \frac{p}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T} = 1,283 \text{ kg/m}^3 \cdot \frac{1,2 \text{ bar}}{1,01325 \text{ bar}} \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{(273,15 \text{ K} + 300 \text{ K})} \\ &= 0,724 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

oder alternativ unter Verwendung der Idealgasgleichung und der mittleren Molmasse  $M$ :

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{p \cdot M}{R \cdot T} = \frac{1,2 \cdot 28,76}{8,31447 \cdot (273,15 + 300)} \cdot \frac{\text{bar} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{kmol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} \\ &= 7,24 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{bar} \cdot 10^5 \cdot \text{N/m}^2 \cdot \text{kg} \cdot 10^{-3} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot \text{J} \cdot \text{Nm}} = 0,724 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

**Partialdrücke der Einzelgase**

$$p_{\text{H}_2} = r_{\text{H}_2} \cdot p = 0,02 \cdot 1,2 \text{ bar} = 0,024 \text{ bar}$$

entsprechend:  $p_{\text{CO}} = 0,360 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,096 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{N}_2} = 0,720 \text{ bar}$

Überprüfung der Partialdruckrechnung mithilfe des Dalton'schen Gesetzes über die Partialdrucksumme:

$$p \stackrel{!}{=} \sum p_i = (0,024 + 0,360 + 0,096 + 0,720) \text{ bar} = 1,20 \text{ bar}$$

**Molenbrüche und Massenbrüche**

Betrachtet man das Gasgemisch näherungsweise als Idealgasgemisch, was bei dem gewählten Druck von 1,2 bar für technische Genauigkeitsansprüche in der Regel zulässig ist, so stimmen Volumenanteile und Molenbrüche überein, d. h.  $r_i = y_i$ :

$$y_{\text{H}_2} = r_{\text{H}_2} = 0,02; \quad y_{\text{CO}} = r_{\text{CO}} = 0,30; \quad y_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2} = 0,08; \quad y_{\text{N}_2} = r_{\text{N}_2} = 0,60$$

$$\text{Probe: } 1 \stackrel{!}{=} \sum y_i = 0,02 + 0,30 + 0,08 + 0,60 = 1$$

Für die Umrechnung von Molenbrüchen in Massenbrüche gilt folgende Beziehung (vgl. Tab. 1.2):

$$\begin{aligned}w_i &= \frac{y_i \cdot M_i}{M} \\ w_{\text{H}_2} &= \frac{y_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{M} = \frac{0,02 \cdot 2}{28,76} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot \text{kg}} = 0,0014\end{aligned}\tag{1.21}$$

entsprechend:  $w_{\text{CO}} = 0,2921$ ,  $w_{\text{CO}_2} = 0,1224$ ,  $w_{\text{N}_2} = 0,5841$

$$\text{Probe: } 1 \stackrel{!}{=} \sum w_i = 0,0014 + 0,2921 + 0,1224 + 0,5841 = 1$$

Alternativ zu Gl. (1.21) bietet sich für jegliche Umrechnung zwischen verschiedenen Konzentrationsmaßen eine universelle, aber etwas umständlichere Methode an, die im Folgenden erläutert wird. Der Vorteil gegenüber der Verwendung

vorgegebener Umrechnungsformeln (vgl. Tab. 1.2) liegt, insbesondere bei Mehrkomponentenmischungen, in einer besseren Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse.

Gewählt wird dazu zunächst eine Mengeneinheit in einer Einheit passend zum gegebenen Konzentrationsmaß. In unserem Beispiel bei gegebenen Molenbrüchen  $y_i$  ist eine sinnvolle Mengeneinheit  $n = 1$  kmol. Damit können die Stoffmengen  $n_i$  der Einzelkomponenten berechnet werden:

$$n_i = n \cdot y_i$$

$$n_{\text{H}_2} = n \cdot y_{\text{H}_2} = 1 \text{ kmol} \cdot 0,02 = 0,02 \text{ kmol} \quad (1.22)$$

entsprechend:  $n_{\text{CO}} = 0,30$  kmol,  $n_{\text{CO}_2} = 0,08$  kmol,  $n_{\text{N}_2} = 0,60$  kmol

Mit Kenntnis der Molmassen  $M_i$  berechnen sich daraus die Massen der Einzelkomponenten  $m_i$  sowie die Gesamtmasse  $m$  der Mischung:

$$m_i = n_i \cdot M_i$$

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = 0,02 \text{ kmol} \cdot 2 \text{ kg/kmol} = 0,04 \text{ kg} \quad (1.23)$$

entsprechend:  $m_{\text{CO}} = 8,40$  kg,  $m_{\text{CO}_2} = 3,52$  kg,  $m_{\text{N}_2} = 18,80$  kg,  $\sum m_i = 28,76$  kg

Damit ergeben sich die Massenbrüche  $w_i$  nach Gl. (1.16) wie folgt:

$$w_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m} = \frac{0,04 \text{ kg}}{28,76 \text{ kg}} = 0,0014$$

entsprechend:  $w_{\text{CO}} = 0,2921$ ,  $w_{\text{CO}_2} = 0,1224$ ,  $w_{\text{N}_2} = 0,5841$

#### Kohlendioxidbelastung der Restgase (Inertgase)

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}} + y_{\text{N}_2}} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{1 - y_{\text{CO}_2}} = \frac{0,08}{1 - 0,08} = 0,087$$

Alternativ kann bei Wahl einer Stoffmengenbasis auch mit absoluten Molmengen gerechnet werden, was offensichtlich zum gleichen Ergebnis führt:

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum n_i - n_{\text{CO}_2}} = \frac{0,08 \text{ kmol}}{1 \text{ kmol} - 0,08 \text{ kmol}} = 0,087$$

### Aufgabe 1.2 Stoffbilanzen

Aus einem Strom eines Hochofengichtgases gemäß Aufgabe 1.1 mit einem Volumenstrom von  $100\,000 \text{ m}_N^3/\text{h}$  (Normkubikmeter pro Stunde) soll Kohlendioxid abgetrennt werden. Das Kohlendioxid soll mithilfe eines unbeladenen, d. h. kohlendioxidfreien, Lösungsmittels bei 1,2 bar und  $15^\circ\text{C}$  zu 90 % ausgewaschen werden (Gasabsorption, siehe auch [1.1] und Kapitel 3).

- Wie viel Kohlendioxid wird stündlich aus dem Gichtgas herausgelöst (Stoffmengenstrom, Massenstrom, Volumenstrom)?
- Wie viel Lösungsmittel wird zum Auswaschen benötigt, wenn die Molmasse des eingesetzten unbeladenen Lösungsmittels 100 kg/kmol beträgt und das beladene Lösungsmittel den Prozess mit 0,05 kg CO<sub>2</sub>/kg reinem Lösungsmittel verlässt?

Es darf vorausgesetzt werden, dass das Lösungsmittel nicht verdunstet.

Im Rahmen dieser Aufgabe wird vergleichend der Umgang mit verschiedenen Stoffstromdimensionen und unterschiedlichen Konzentrationsmaßen geübt. Es werden daher verschiedene Lösungsalternativen angeboten.

### Grundlagen und Lösungshinweise

Bei dem oben beschriebenen Prozess handelt es sich um einen, in der Verfahrenstechnik überwiegend auftretenden, *kontinuierlichen und stationären Prozess*. Dabei sind alle in den Prozess ein- und austretenden Ströme bezüglich Menge und Zusammensetzung zeitlich konstant, und auch der Betriebsinhalt des entsprechenden Apparates sowie dessen Zusammensetzung ändert sich nicht (vgl. [1.1]).

Die in einen Bilanzraum eintretenden  $k$  Gesamtmassenströme  $\dot{m}_{k,\alpha}$  müssen den aus dem Bilanzraum austretenden  $l$  Gesamtmassenströmen  $\dot{m}_{l,\omega}$  entsprechen (Massenerhaltung, keine Akkumulation im Bilanzraum, da stationärer Prozess).

$$\text{Gesamtmassenbilanz (MB): } \sum_k \dot{m}_{k,\alpha} = \sum_l \dot{m}_{l,\omega} \quad (1.24)$$

Treten im *Bilanzraum* nur physikalische, nicht aber chemische Stoffumwandlungen auf, so gilt der Massenerhaltungssatz nach (1.24) auch für jede einzelne Gemischkomponente  $i$ .

$$\text{Komponenten(massen-)bilanz (KB): } \sum_k \dot{m}_{k,i,\alpha} = \sum_l \dot{m}_{l,i,\omega} \quad (1.25)$$

Äquivalente Beziehungen gelten auch für eine Bilanzierung auf der Basis von molaren Stoffmengen  $n$ .

$$\text{Gesamtstoffmengenbilanz (MB): } \sum_k \dot{n}_{k,\alpha} = \sum_l \dot{n}_{l,\omega} \quad (1.26)$$

$$\text{Komponenten(stoffmengen-)bilanz (KB): } \sum_k \dot{n}_{k,i,\alpha} = \sum_l \dot{n}_{l,i,\omega} \quad (1.27)$$

Die Formulierung der *Erhaltungssätze* auf Massen- bzw. Molbasis ist physikalisch vollkommen äquivalent und erfolgt je nach Aufgabenstellung und Zweckmäßigkeit.

Die Aufgabenstellung wird in Abb. 1.1 verdeutlicht. Dort werden auch die verwendeten Formelsymbole erläutert.

Aus dem in den Bilanzraum „Absorber“ eintretenden Rohgasstrom RG mit dem Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_{G,\alpha}$  wird Kohlendioxid herausgelöst, wodurch sich  $\dot{m}_{G,\alpha}$

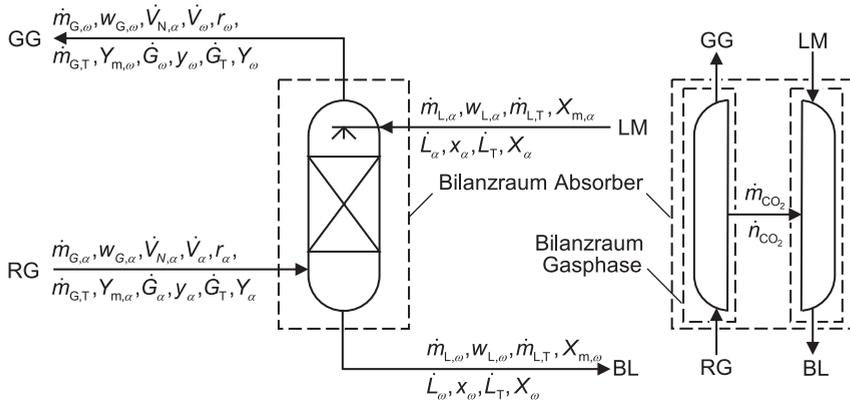


Abb. 1.1 Bilanzierungsschema zu Aufgabe 1.2.

RG	Rohgas (Hochfengichtgas)
GG	von Kohlendioxid weitgehend befreites Restgas
LM	reines Lösungsmittel
BL	mit Kohlendioxid beladenes Lösungsmittel
$\dot{m}_G, \dot{m}_L$	(kg/h) Gesamtmassenstrom des Gases bzw. der Lösung
$\dot{m}_{G,T}, \dot{m}_{L,T}$	(kg/h) Massenstrom des inerten Trägergasgemisches $G_T$ ( $H_2, CO, N_2$ ) bzw. des reinen Lösungsmittels $L_T$
$\dot{G}, \dot{L}$	(kmol/h) Gesamt mengenstrom (Gesamt molenstrom) des Gases bzw. der Lösung
$\dot{G}_T, \dot{L}_T$	(kmol/h) Mengenstrom des inerten Trägergasgemisches bzw. des reinen Lösungsmittels
$\dot{V}_N, \dot{V}$	(m <sup>3</sup> /h) Normvolumenstrom bzw. Effektivvolumenstrom des Gasgemischs
$r, w_G, y, Y_m, Y$	(-) Volumenanteil, Massenanteil, Molanteil, Massenbeladung, Molbeladung des Kohlendioxids im Gasstrom
$w_L, x, X_m, X$	(-) Massenanteil, Molanteil, Massenbeladung, Molbeladung des Kohlendioxids in der Lösung
$\alpha, \omega$	Indizes zur Bezeichnung von Eintritts- bzw. Austrittszustand.

auf den Austrittsgasmassenstrom  $\dot{m}_{G,\omega}$  reduziert.  $\dot{m}_{G,T}$  stellt den „inerten“ Trägergasmassenstrom dar, der aus den Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff besteht. Es wird vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel auf diese drei Komponenten nicht anspricht, d. h., diese Komponenten lösen sich nicht im Lösungsmittel, sondern verlassen den Prozess vollständig im austretenden, gereinigten Gasstrom GG. Dementsprechend bleibt der Trägergasmassenstrom  $\dot{m}_{G,T}$  bzw. der Trägergasmolenstrom  $\dot{G}_T$  konstant.

Nach Aufgabenstellung strömt das Lösungsmittel LM kohlendioxidfrei zu, d. h.  $w_{L,\alpha} = X_{m,\alpha} = x_\alpha = X_\alpha = 0$ . Es nimmt während des Kontaktes mit dem Gasgemisch Kohlendioxid bis zum Erreichen der Austrittskonzentration ( $w_{L,\omega}, X_{m,\omega}, x_\omega, X_\omega$ ) auf. Eine Lösungsmittelverdunstung soll nach Aufgabenstellung nicht auftreten, d. h., der Strom des reinen Lösungsmittels  $\dot{m}_{L,T}$  bzw.  $\dot{L}_T$  bleibt konstant, während

sich der Gesamtlösungsmittelstrom von  $\dot{m}_{L,\alpha}$  bzw.  $\dot{L}_\alpha$  auf  $\dot{m}_{L,\omega}$  bzw.  $\dot{L}_\omega$  erhöht und den Absorber als beladenes Lösungsmittel BL verlässt.

Neben der *Gesamtmassen- bzw. Gesamtmengenbilanz* (Gl. (1.24) bzw. Gl. (1.26)) interessiert für unsere Aufgabe die *Komponentenbilanz* der Übergangskomponente Kohlendioxid (vgl. Gl. (1.25) bzw. Gl. (1.27)). Die entsprechenden Bilanzgleichungen lauten deshalb unter Verwendung der Bezeichnungen aus Abb. 1.1:

$$\text{Gesamtmassenbilanz: } \dot{m}_{G,\alpha} + \dot{m}_{L,\alpha} = \dot{m}_{G,\omega} + \dot{m}_{L,\omega} \quad (1.28)$$

Kohlendioxidmassenbilanz:

$$\dot{m}_{G,\alpha} \cdot w_{G,\alpha} + \dot{m}_{L,\alpha} \cdot w_{L,\alpha} = \dot{m}_{G,\omega} \cdot w_{G,\omega} + \dot{m}_{L,\omega} \cdot w_{L,\omega} \quad (1.29)$$

$$\text{Gesamtmengenbilanz: } \dot{G}_\alpha + \dot{L}_\alpha = \dot{G}_\omega + \dot{L}_\omega \quad (1.30)$$

$$\text{Kohlendioxidmolbilanz: } \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha + \dot{L}_\alpha \cdot x_\alpha = \dot{G}_\omega \cdot y_\omega + \dot{L}_\omega \cdot x_\omega \quad (1.31)$$

Kohlendioxidmassenbilanz auf Beladungsbasis:

$$\dot{m}_{G,T} \cdot Y_{m,\alpha} + \dot{m}_{L,T} \cdot X_{m,\alpha} = \dot{m}_{G,T} \cdot Y_{m,\omega} + \dot{m}_{L,T} \cdot X_{m,\omega} \quad (1.32)$$

Kohlendioxidmolbilanz auf Beladungsbasis:

$$\dot{G}_T \cdot Y_\alpha + \dot{L}_T \cdot X_\alpha = \dot{G}_T \cdot Y_\omega + \dot{L}_T \cdot X_\omega \quad (1.33)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde bei Konzentrationsangaben auf die Angabe der Komponente ( $\text{CO}_2$ ) verzichtet, da hier nur diese Komponente interessiert (z. B.  $w_{G,\alpha}$  statt  $w_{G,\text{CO}_2,\alpha}$ ).

Die Bilanzgleichungen können durch einfache Umformung dazu genutzt werden, den aus dem Gasstrom in den Lösungsmittelstrom übergehenden Kohlendioxidstrom zu berechnen. Unter der hier zugrunde liegenden Annahme, dass nur Kohlendioxid zwischen den Phasen ausgetauscht wird, folgt aus den Gln. (1.28)–(1.33):

$$\text{Gesamtmassenbilanz: } \dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{G,\alpha} - \dot{m}_{G,\omega} = \dot{m}_{L,\omega} - \dot{m}_{L,\alpha} \quad (1.34)$$

Kohlendioxidmassenbilanz:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{G,\alpha} \cdot w_{G,\alpha} - \dot{m}_{G,\omega} \cdot w_{G,\omega} = \dot{m}_{L,\omega} \cdot w_{L,\omega} - \dot{m}_{L,\alpha} \cdot w_{L,\alpha} \quad (1.35)$$

$$\text{Gesamtmolbilanz: } \dot{n}_{\text{CO}_2} = \dot{G}_\alpha - \dot{G}_\omega = \dot{L}_\omega - \dot{L}_\alpha \quad (1.36)$$

$$\text{Kohlendioxidmolbilanz: } \dot{n}_{\text{CO}_2} = \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha - \dot{G}_\omega \cdot y_\omega = \dot{L}_\omega \cdot x_\omega - \dot{L}_\alpha \cdot x_\alpha \quad (1.37)$$

Kohlendioxidmassenbilanz auf Beladungsbasis:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{CO}_2} &= \dot{m}_{G,T} \cdot Y_{m,\alpha} - \dot{m}_{G,T} \cdot Y_{m,\omega} \\ &= \dot{m}_{L,T} \cdot X_{m,\omega} - \dot{m}_{L,T} \cdot X_{m,\alpha} \\ &= \dot{m}_{G,T} \cdot (Y_{m,\alpha} - Y_{m,\omega}) \\ &= \dot{m}_{L,T} \cdot (X_{m,\omega} - X_{m,\alpha}) \end{aligned} \quad (1.38)$$

Kohlendioxidmolbilanz auf Beladungsbasis:

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2} &= \dot{G}_T \cdot Y_\alpha - \dot{G}_T \cdot Y_\omega \\ &= \dot{L}_T \cdot X_\omega - \dot{L}_T \cdot X_\alpha = \dot{G}_T \cdot (Y_\alpha - Y_\omega) \\ &= \dot{L}_T \cdot (X_\omega - X_\alpha)\end{aligned}\quad (1.39)$$

Die Gln. (1.34)–(1.39) können als Bilanzgleichung für jeweils eine der beiden Phasen (Gas- bzw. Flüssigphase) verstanden werden (vgl. Abb. 1.1). Die beiden Bilanzräume sind über den ausgetauschten Kohlendioxidstrom miteinander verknüpft. Die vorgestellten Bilanzgleichungen sind von fundamentaler Bedeutung, da bei allen thermischen Trennverfahren Stoffe zwischen zwei koexistierenden Phasen ausgetauscht werden.

Wie lassen sich nun im konkreten Beispiel der Strom des herausgelösten Kohlendioxids und der Lösungsmittelbedarf berechnen? Welche Größen sind gegeben und welche gesucht? Erarbeiten Sie dazu ein Ablaufschema der Berechnung.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten (zur Erläuterung der Bezeichnungen siehe Abb. 1.1):

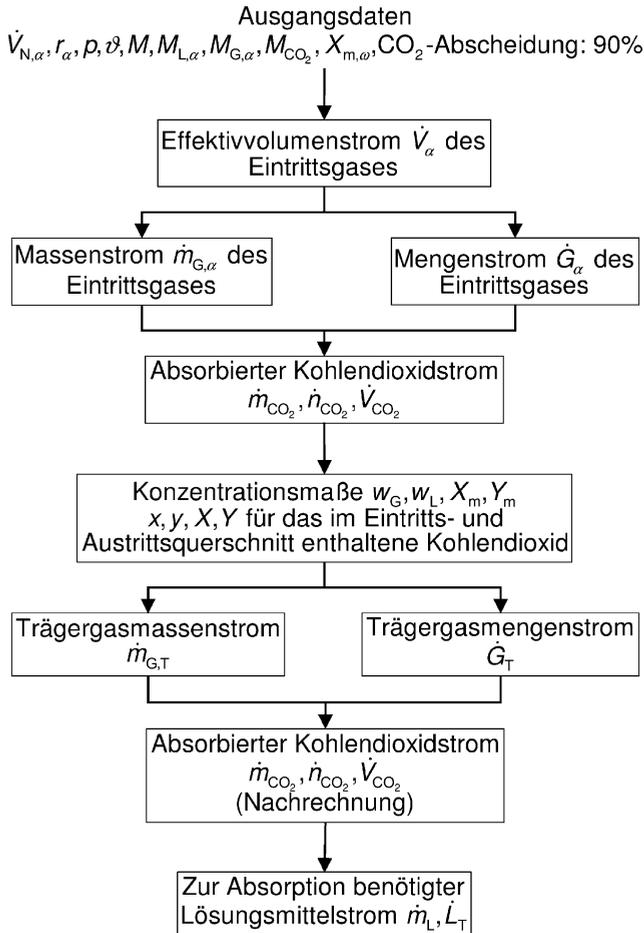
Prozessdaten: Gaseintrittsnormvolumenstrom:  $\dot{V}_{N,\alpha} = 100\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  
 Kohlendioxidvolumenanteil am Eintritt:  $r_\alpha = 0,08$  ( $\hat{=} 8 \text{ Vol.-%}$ ),  
 Arbeitsdruck:  $p = 1,2 \text{ bar}$ ,  
 Arbeitstemperatur:  $\vartheta = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 absorbiertes Kohlendioxidmassenstrom:  $\dot{m}_{\text{CO}_2} = 0,9 \cdot \dot{m}_{G,\alpha} \cdot w_{G,\alpha}$   
 (da 90 % des im Gasgemisch enthaltenen Kohlendioxids absorbiert werden sollen), alternativ gilt auch:  
 $\dot{m}_{\text{CO}_2} = 0,9 \cdot \dot{m}_{G,\alpha} \cdot y_{G,\alpha}$ , Endmassenbeladung des Lösungsmittels mit Kohlendioxid:  $X_{m,\omega} = 0,05$  (kg CO<sub>2</sub>/kg reines Lösungsmittel).  
 Stoffdaten: mittlere Molmasse des Gasgemischs am Eintritt (vgl. Aufgabe 1.1):  
 $M_{G,\alpha} = 28,76 \text{ kg/kmol}$ ,  
 mittlere Molmasse des reinen Lösungsmittels am Eintritt:  
 $M_{L,\alpha} = 100 \text{ kg/kmol}$ ,  
 Molmasse von Kohlendioxid:  $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ kg/kmol}$ .

Der Lösungsgang soll mithilfe eines Ablaufdiagramms gemäß Abb. 1.2 dargestellt werden.

### Ausgewaschener (absorbierter) Kohlendioxidstrom $\dot{m}_{\text{CO}_2}$ , $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ , $\dot{V}_{\text{CO}_2}$

Aus dem gegebenen Normgasvolumenstrom  $\dot{V}_{N,\alpha}$  des Eintrittsgases muss zu nächst auf den Betriebszustand umgerechnet werden. Dies geschieht mit der Idealgasgleichung (1.1), was für einen Arbeitsdruck von 1,2 bar für technische Genauigkeitsansprüche gerechtfertigt ist<sup>3)</sup>.

3) Bei höheren Drücken, Faustregel 5 bar, kann es je nach betrachtetem Gas zu merklichen Abweichungen vom idealen Gasverhalten kommen. Ein Maß für Abweichungen vom idealen



**Abb. 1.2** Berechnungsablaufdiagramm zu Aufgabe 1.2 (jeder Block symbolisiert einen Berechnungsschritt für die in ihm enthaltene Größe).

Die Bedingungen für den physikalischen Normzustand sind  $p_N = 1,013\,25$  bar und  $T_N = 273,15$  K. Hiermit folgt für den Betriebsvolumenstrom  $\dot{V}_\alpha$  des eintretenden Gichtgases:

$$\dot{V}_\alpha = \frac{p_N \cdot \dot{V}_{N,\alpha}}{T_N} \cdot \frac{T}{p} = \frac{1,013\,25 \text{ bar} \cdot 100\,000 \text{ m}^3 \cdot (273,15 + 15) \text{ K}}{\text{h} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 1,2 \text{ bar}}$$

$$= 89\,074 \text{ m}^3/\text{h}$$

Der Molenstrom  $\dot{G}_\alpha$  und der Massenstrom  $\dot{m}_{G,\alpha}$  des Eintrittsgases werden wie folgt erhalten:

$$\begin{aligned}\dot{G}_\alpha &= \frac{\dot{V}_{N,\alpha}}{\bar{V}_N} \\ \dot{G}_\alpha &= \frac{100\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}}{\text{h} \cdot 22,42 \text{ m}^3} = 4460 \text{ kmol/h}\end{aligned}\quad (1.40)$$

mit  $\bar{V}_N = 22,42 \text{ m}^3/\text{kmol}$  als dem Idealgasnormvolumen.

$$\begin{aligned}\dot{m}_{G,\alpha} &= \dot{G}_\alpha \cdot M \\ \dot{m}_{G,\alpha} &= 4460 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 28,76 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 128\,270 \text{ kg/h}\end{aligned}\quad (1.41)$$

Im Eintrittsgasstrom ist Kohlendioxid mit 8 Vol.-% ( $\hat{=} 8 \text{ mol}\%$ ) enthalten, wenn man das Gichtgas als annähernd ideales Gas behandelt. Hieraus folgt für die Eintrittsströme  $\dot{n}_{G,\text{CO}_2,\alpha}$  bzw.  $\dot{m}_{G,\text{CO}_2,\alpha}$  an Kohlendioxid im Gichtgas:

$$\begin{aligned}\dot{n}_{G,\text{CO}_2,\alpha} &= \dot{G}_\alpha \cdot y_\alpha \\ \dot{n}_{G,\text{CO}_2,\alpha} &= 4460 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 0,08 = 356,8 \text{ kmol/h}\end{aligned}\quad (1.42)$$

$$\begin{aligned}\dot{m}_{G,\text{CO}_2,\alpha} &= \dot{n}_{G,\text{CO}_2,\alpha} \cdot M_{\text{CO}_2} \\ \dot{m}_{G,\text{CO}_2,\alpha} &= 356,8 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 15\,699 \text{ kg/h}\end{aligned}\quad (1.43)$$

Aus dem eintretenden Gichtgas sollen 90 % des Kohlendioxids entfernt werden. Der stündlich auszuwaschende Kohlendioxidmassen- bzw. -mengenstrom ist demzufolge:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{CO}_2} &= \dot{m}_{G,\text{CO}_2,\alpha} \cdot 0,9 = 15\,699 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0,9 = 14\,129 \text{ kg/h} \\ \dot{n}_{\text{CO}_2} &= \dot{n}_{G,\text{CO}_2,\alpha} \cdot 0,9 = 356,8 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 0,9 = 321,1 \text{ kmol/h}\end{aligned}$$

oder alternativ

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{14\,129 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{\text{h} \cdot 44 \text{ kg}} = 321,1 \text{ kmol/h}$$

Der absorbierte Kohlendioxidvolumenstrom ergibt sich wie folgt:

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = \dot{V}_{\text{CO}_2,\alpha} \cdot 0,9 = \dot{V}_\alpha \cdot r_{\text{CO}_2,\alpha} \cdot 0,9 = 89\,074 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 0,08 \cdot 0,9 = 6\,413 \text{ m}^3/\text{h}$$

oder alternativ über die Idealgasgleichung

$$\begin{aligned}\dot{V}_{\text{CO}_2} &= \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} \cdot \bar{R} \cdot T}{p} \\ &= \frac{321,1 \cdot 8,31447 \cdot (273,15 + 15)}{1,2} \cdot \frac{10^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{Nm}}{\text{h} \cdot \text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{bar} \cdot 10^5 \cdot \text{N/m}^2} \\ &= 6411 \text{ m}^3/\text{h}\end{aligned}$$

oder alternativ über das Gasnormmolvolumen  $\bar{V}_N$

$$\begin{aligned}\dot{V}_{\text{CO}_2} &= \dot{n}_{\text{CO}_2} \cdot \bar{V}_N \cdot \frac{p_N}{p} \cdot \frac{T}{T_N} \\ &= 321,1 \cdot 22,42 \cdot \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{kmol}} \cdot \frac{1,01325}{1,2} \cdot \frac{(273,15 + 15)}{273,15} = 6413 \text{ m}^3/\text{h}\end{aligned}$$

Die Abweichungen der Ergebnisse von alternativen Lösungswegen beruhen auf Rundungsfehlern.

### Konzentrationsberechnungen, Überprüfung des Kohlendioxidstroms

In den vorangegangenen Berechnungen zur Bestimmung des abgeschiedenen Kohlendioxidstroms wurde im Wesentlichen die Bedingung genutzt, dass 90 % des eintretenden Kohlendioxids ausgewaschen werden, z. B.:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{CO}_2, \alpha} \cdot 0,9$$

Alternativ soll nun zunächst der Gehalt an Kohlendioxid im austretenden Gas bestimmt werden, um in einem zweiten Schritt über eine Kohlendioxidbilanz für die Gasphase den abgeschiedenen Kohlendioxidstrom zu bestimmen.

Beide Vorgehensweisen sind äquivalent. Zur Auswertung der Bilanzgleichungen (vgl. Gln. (1.34)–(1.39)) müssen zunächst die benötigten Kohlendioxidgehalte im Eintrittsquerschnitt (Index  $\alpha$ ) und im Austrittsquerschnitt (Index  $\omega$ ) im gewünschten Konzentrationsmaß berechnet werden.

$$\text{Molenbruch: } y_\alpha = r_\alpha = 0,08 \text{ (vorgegeben)}$$

$$\text{Massenbruch: } w_{\text{G}, \alpha} = \frac{y_\alpha \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{G}, \alpha}} = \frac{0,08 \cdot 44 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot 28,76 \text{ kg}} = 0,1224$$

(unter Verwendung der mittleren Molmasse  $M_{\text{G}, \alpha}$  der eintretenden Gas Mischung, siehe auch Tab. 1.2),

$$\text{Massenbeladung: } Y_{\text{m}, \alpha} = \frac{w_{\text{G}, \alpha}}{1 - w_{\text{G}, \alpha}} = \frac{0,1224}{1 - 0,1224} = 0,1395$$

$$\text{Molbeladung: } Y_\alpha = \frac{y_\alpha}{1 - y_\alpha} = \frac{0,08}{1 - 0,08} = 0,0870$$

Wenn 90 % des anfangs im Gichtgas enthaltenen Kohlendioxids absorbiert werden, dann müssen im austretenden Restgas noch 10 % der Menge enthalten sein.

Es muss daher gelten:

$$\dot{m}_{G,CO_2,\omega} = \dot{m}_{G,\omega} \cdot w_{G,\omega} = 0,1 \cdot \dot{m}_{G,\alpha} \cdot w_{G,\alpha} = 0,1 \cdot \dot{m}_{G,CO_2,\alpha}$$

Außerdem muss beachtet werden, dass sich der Austrittsgasstrom gegenüber dem Eintrittsgasstrom um den absorbierten Kohlendioxidstrom (90 % des eintretenden Kohlendioxids) reduziert.

$$\dot{m}_{G,\omega} = \dot{m}_{G,\alpha} - 0,9 \cdot \dot{m}_{G,CO_2,\alpha}$$

Für den Kohlendioxidgehalt am Gasaustritt gilt deshalb:

$$\begin{aligned} \text{Massenbruch: } w_{G,\omega} &= \frac{\dot{m}_{G,CO_2,\omega}}{\dot{m}_{G,\omega}} = \frac{0,1 \cdot \dot{m}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{m}_{G,\alpha} - 0,9 \cdot \dot{m}_{G,CO_2,\alpha}} \\ &= \frac{0,1 \cdot 15\,699 \text{ kg} \cdot \text{h}}{\text{h} \cdot (128\,270 - 0,9 \cdot 15\,699) \text{ kg}} = 0,013\,75 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Molenbruch: } y_\omega &= \frac{w_{G,\omega} \cdot M_\omega}{M_{CO_2}} \approx \frac{w_{G,\omega} \cdot M_\alpha}{M_{CO_2}} \\ &= \frac{0,013\,75 \cdot 28,76 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{\text{kmol} \cdot 44 \text{ kg}} = 0,008\,99 \end{aligned}$$

Die vorangehende Gleichung ist nur korrekt, wenn sich die mittlere Molmasse  $M$  vom Gaseintritt zum Gasaustritt nicht ändert ( $M_\alpha = M_\omega$ ). Dies ist nicht vollständig erfüllt, da sich die Gaszusammensetzung aufgrund der Kohlendioxidentfernung ändert. Der Molenbruch  $y_\omega$  wird deshalb besser analog zur Vorgehensweise beim Massenbruch  $w_{G,\omega}$  berechnet:

$$\begin{aligned} y_\omega &= \frac{\dot{n}_{G,CO_2,\omega}}{\dot{G}_\omega} = \frac{0,1 \cdot \dot{n}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{G}_\alpha - 0,9 \cdot \dot{n}_{G,CO_2,\alpha}} = \frac{0,1 \cdot y_\alpha \cdot \dot{G}_\alpha}{\dot{G}_\alpha - 0,9 \cdot y_\alpha \cdot \dot{G}_\alpha} = \frac{0,1 \cdot y_\alpha}{1 - 0,9 \cdot y_\alpha} \\ &= \frac{0,1 \cdot 0,08}{1 - 0,9 \cdot 0,08} = 0,008\,62 \end{aligned}$$

Anmerkung: Die mittlere Molmasse am Gasaustritt berechnet sich zu  $M_\omega = 27,59 \text{ kg/kmol}$  und damit ergibt sich wiederum  $y_\omega = 0,008\,62$ .

$$\text{Massenbelastung: } Y_{m,\omega} = \frac{w_{G,\omega}}{1 - w_{G,\omega}} = \frac{0,013\,75}{1 - 0,013\,75} = 0,013\,94$$

oder alternativ, da der Trägergasmassenstrom  $\dot{m}_{G,T}$  konstant ist:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{G,T} &= \dot{m}_{G,\alpha} - \dot{m}_{G,CO_2,\alpha} = \dot{m}_{G,\alpha} \cdot \left(1 - \frac{\dot{m}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{m}_{G,\alpha}}\right) = \dot{m}_{G,\alpha} \cdot (1 - w_{G,\alpha}) \\ \dot{m}_{G,T} &= 128\,270 \text{ kg/h} \cdot (1 - 0,1224) = 112\,570 \text{ kg/h} , \\ Y_{m,\omega} &= \frac{\dot{m}_{G,CO_2,\omega}}{\dot{m}_{G,T}} = \frac{0,1 \cdot \dot{m}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{m}_{G,T}} = \frac{0,1 \cdot 15\,699 \text{ kg} \cdot \text{h}}{\text{h} \cdot 112\,570 \text{ kg}} = 0,013\,95 \end{aligned} \tag{1.44}$$

$$\text{Molbelastung: } Y_{\omega} = \frac{y_{\omega}}{1 - y_{\omega}} = \frac{0,00862}{1 - 0,00862} = 0,00869$$

oder alternativ, da der Trägergasmolenstrom  $\dot{G}_T$  konstant ist:

$$\begin{aligned}\dot{G}_T &= \dot{G}_{\alpha} - \dot{n}_{G,CO_2,\alpha} = \dot{G}_{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{\dot{n}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{G}_{\alpha}}\right) = \dot{G}_{\alpha} \cdot (1 - y_{\alpha}) \\ \dot{G}_T &= 4460 \text{ kmol/h} \cdot (1 - 0,08) = 4103 \text{ kmol/h} \\ Y_{\omega} &= \frac{\dot{n}_{G,CO_2,\omega}}{\dot{G}_T} = \frac{0,1 \cdot \dot{n}_{G,CO_2,\alpha}}{\dot{G}_T} = \frac{0,1 \cdot y_{\alpha} \cdot \dot{G}_{\alpha}}{\dot{G}_T} \\ &= \frac{0,1 \cdot 0,08 \cdot 4460 \text{ kmol} \cdot \text{h}}{\text{h} \cdot 4103 \text{ kmol}} = 0,00869\end{aligned}\quad (1.45)$$

Mit den berechneten Kohlendioxidgehalten der Gasphase im Eintritts- und Austrittsquerschnitt kann nun der Wert für den absorbierten Kohlendioxidmassenstrom überprüft werden. Dies wird exemplarisch anhand der Gl. (1.38) und (1.39) durchgeführt:

- nach Gl. (1.38):

$$\begin{aligned}\dot{m}_{CO_2} &= \dot{m}_{G,T} \cdot (Y_{m,\alpha} - Y_{m,\omega}) = 112570 \text{ kg/h} \cdot (0,1394 - 0,01394) \\ &= 14123 \text{ kg/h}\end{aligned}$$

- nach Gl. (1.39):

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{G}_T \cdot (Y_{\alpha} - Y_{\omega}) = 4103 \text{ kmol/h} \cdot (0,0870 - 0,00869) = 321,3 \text{ kmol/h}$$

Der Trägergasmassenstrom berechnet sich bei Kenntnis des Massenbruchs für Kohlendioxid nach Gl. (1.44). Da sich der Gasstrom aus Trägergas und Kohlendioxid zusammensetzt, kann der Trägergasstrom bei Kenntnis der Kohlendioxidmassenbelastung auch alternativ wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{G,\alpha} &= \dot{m}_{G,T} + \dot{m}_{G,CO_2,\alpha} = \dot{m}_{G,T} + \dot{m}_{G,T} \cdot Y_{m,\alpha} = \dot{m}_{G,T} \cdot (1 + Y_{m,\alpha}) \\ \dot{m}_{G,T} &= \frac{\dot{m}_{G,\alpha}}{1 + Y_{m,\alpha}} = \frac{128270 \text{ kg/h}}{1 + 0,1394} = 112578 \text{ kg/h}\end{aligned}$$

Gleiches gilt für den Trägergasmolenstrom der alternativ zu Gl. (1.45) auch wie folgt berechnet werden kann:

$$\begin{aligned}\dot{G}_{\alpha} &= \dot{G}_T + \dot{n}_{G,CO_2,\alpha} = \dot{G}_T + \dot{G}_T \cdot Y_{\alpha} = \dot{G}_T \cdot (1 + Y_{\alpha}) \\ \dot{G}_T &= \frac{\dot{G}_{\alpha}}{1 + Y_{\alpha}} = \frac{4460 \text{ kmol/h}}{1 + 0,0870} = 4103 \text{ kmol/h}\end{aligned}$$

### Benötigter Lösungsmittelstrom

Zur Berechnung des benötigten Lösungsmittelstromes bedient man sich wieder der Bilanzgleichungen (1.38) bzw. (1.39), wobei jetzt aus der vorangegangenen

Rechnung der absorbierte Kohlendioxidstrom bekannt ist und somit auf den Lösungsmittelstrom geschlossen werden kann.

$$\text{Nach Gl. (1.38): } \dot{m}_{L,T} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{X_{m,\omega} - X_{m,\alpha}} = \frac{14\,123 \text{ kg/h}}{(1,05 - 0)} = 282\,460 \text{ kg/h}$$

$$\text{nach Gl. (1.39): } \dot{L}_T = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{X_\omega - X_\alpha} = \frac{321,3 \text{ kmol/h}}{0,1136 - 0} = 2828 \text{ kmol/h}$$

Die benötigten Konzentrationsangaben ergeben sich wie folgt:

Kohlendioxidkonzentration im Lösungsmittel am Eintritt (Index  $\alpha$ ) (Annahme laut Aufgabenstellung: reines, unbeladenes Lösungsmittel):

$$w_{L,\alpha} = x_\alpha = X_{m,\alpha} = X_\alpha = 0$$

Der Kohlendioxidgehalt des Lösungsmittels am Austritt (Index  $\omega$ ) ist laut Aufgabenstellung gegeben:

$$\text{Kohlendioxidmassenbelastung: } X_{m,\omega} = 0,05 \frac{\text{kg Kohlendioxid}}{\text{kg reines Lösungsmittel}}$$

Mithilfe der Umrechnungsbeziehungen aus Tab. 1.2 ergeben sich die entsprechenden Werte für die anderen Konzentrationsmaße.

$$\text{Kohlendioxidmassenbruch: } w_{L,\omega} = \frac{X_{m,\omega}}{1 + X_{m,\omega}} = \frac{0,05}{1 + 0,05} = 0,0476$$

$$\begin{aligned} \text{Kohlendioxidmolenbruch: } x_\omega &= \frac{\frac{w_{L,\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}{\sum \frac{w_{L,i}}{M_i}} = \frac{\frac{w_{L,\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}{\frac{w_{L,\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{w_{L,LM}}{M_{LM}}} \\ &= \frac{\frac{w_{L,\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}{\frac{w_{L,\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{1-w_{L,\text{CO}_2}}{M_{LM}}} \\ &= \frac{\frac{0,0476}{44 \text{ kg/kmol}}}{\frac{0,0476}{44 \text{ kg/kmol}} + \frac{1-0,0476}{100 \text{ kg/kmol}}} = 0,1020 \end{aligned}$$

$$\text{Kohlendioxidmolbelastung: } X_\omega = \frac{x_\omega}{1 - x_\omega} = \frac{0,1020}{1 - 0,1020} = 0,1136$$

### Aufgabe 1.3 Energiebilanz

In einem Kühler sollen stündlich 6 t eines Gasgemischs bei einem Druck von 1,013 bar durch Einspritzen von Kühlwasser von 600 auf 150 °C gekühlt werden (unmittelbare Schockkühlung; „Quenching“). Wärmeverluste des Kühlers an die Umgebung seien vernachlässigbar (adiabates, offenes System).

- Wie viel Kühlwasser wird hierzu benötigt, wenn es mit 15 °C in das Gas eingedüst wird, vollständig verdampft und als überhitzter Dampf gemeinsam mit dem abgekühlten Gasgemisch die Kühlstufe verlässt?

Als Stoffdaten stehen zur Verfügung: die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten von Kühlwasser  $c_{p,W,l}$  und Wasserdampf  $c_{p,W,g}$ , die mittlere spezifische Wärmekapazität des abzukühlenden Gasstroms  $c_{p,G}$ , die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei Prozessdruck  $\Delta h_V$  ( $p = 1,013 \text{ bar}$ ) sowie die Siedetemperatur von Kühlwasser bei Prozessdruck  $\vartheta_S$  ( $p = 1,013 \text{ bar}$ ).

### Grundlagen und Lösungshinweise

Bei dem oben beschriebenen Prozess handelt es sich wie unter Aufgabe 1.2 um einen kontinuierlichen stationären Prozess. Zur Bilanzierung des Prozesses betrachten wir den Kühler als offenen, durchströmten *Bilanzraum*.

In einem stationären Prozess muss der in den Bilanzraum (vgl. Abb. 1.3) insgesamt eingeführte Energiestrom dem aus dem Bilanzraum entfernten Gesamtenergiestrom entsprechen. Die Energie kann entweder als *Enthalpiestrom*  $\dot{H}$  an

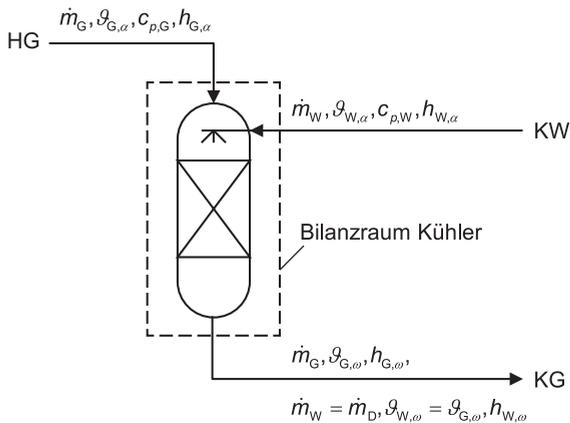


Abb. 1.3 Bilanzierungsschema zu Aufgabe 1.3.

HG	Heißgas
KG	gekühltes Gas und überhitzter Wasserdampf
KW	eingespritztes Kühlwasser
$\dot{m}_G, \dot{m}_W$	(kg/h) Gesamtmassenstrom des Gasgemischs bzw. des Kühlwassers
$\vartheta_G$	(°C) Temperatur des Gasgemischs
$c_{p,g}$	(kJ/(kg K)) spezifische Wärmekapazität des Gasgemischs
$h_G$	(kJ/kg) spezifische Enthalpie des Gasgemischs
$\vartheta_W$	(°C) Temperatur des Kühlwassers bzw. des überhitzten Dampfes
$c_{p,w}$	(kJ/(kg K)) spezifische Wärmekapazität des flüssigen Kühlwassers
$h_W$	(kJ/kg) spezifische Enthalpie des flüssigen bzw. dampfförmigen Wassers
$\alpha, \omega$	Indizes zur Bezeichnung von Eintritts- bzw. Austrittszustand.

einen Massenstrom  $\dot{m}$  gekoppelt sein oder über die Bilanzraumgrenzen in Form eines Wärmestroms  $\dot{Q}$ , elektrischer oder mechanischer Leistung ( $P_{\text{el}}$  bzw.  $P_{\text{mech}}$ ) etc. übertragen werden.

Wird einem System, d. h. einer konstanten Stoffmenge bei konstantem Druck  $p$  (isobar), die Wärme  $Q$  zugeführt, so nimmt die Enthalpie  $H$  des Systems um gerade den Betrag dieser Wärmemenge zu. Dabei wird automatisch berücksichtigt, dass das System aufgrund seiner thermischen Ausdehnung an der Umgebung die Volumenarbeit  $p \cdot V$  leistet, d. h. ein Teil der zugeführten Energie nicht zur Temperaturerhöhung im System, sondern zur Verschiebung der Systemgrenze gegen den Umgebungsdruck  $p$  genutzt wird. Da Prozesse in der thermischen Verfahrenstechnik in der Regel isobar ablaufen, d. h., dass die eine konstante Stoffmenge umschließende Systemgrenze gegen die Umgebung verschiebbar ist, werden die hier diskutierten Energiebilanzen fast ausschließlich in Form von Enthalpiebilanzen<sup>4)</sup> formuliert. Aus diesem Grund sind in der Literatur (z. B. [1.3]) meist nur die zur Enthalpieberechnung notwendigen Stoffdaten tabelliert, insbesondere die *spezifische Wärmekapazität* bei konstantem Druck  $c_p$  und die *spezifischen Phasenänderungsenthalpien*, beispielsweise die spezifische *Verdampfungsenthalpie*  $\Delta h_V$ .

Bei den klassischen thermischen Trennverfahren kann darüber hinaus angenommen werden, dass keine chemischen Reaktionen stattfinden und somit keine Wärmequelle in Form von Reaktionswärme berücksichtigt werden muss. Treten in den Bilanzraum  $k$  Massenströme ein und  $l$  Massenströme aus, so ergibt sich die *Energiebilanz EB* zu:

$$\dot{Q}_{\text{zu}} + P_{\text{el}} + P_{\text{mech}} + \sum_k \underbrace{\dot{m}_{k,\alpha} \cdot h_{k,\alpha}}_{\dot{H}_{k,\alpha}} = \dot{Q}_V + \sum_l \underbrace{\dot{m}_{l,\omega} \cdot h_{l,\omega}}_{\dot{H}_{l,\omega}} \quad (1.46)$$

Der Prozess sei laut Aufgabenstellung weiterhin adiabat (kein zusätzlicher Wärmeeintrag  $\dot{Q}_{\text{zu}}$  von außen bzw. kein Verlustwärmestrom  $\dot{Q}_V$  an die Umgebung), elektrische und mechanische Leistung wird nicht übertragen. Gleichung (1.46) vereinfacht sich deshalb unter Verwendung der Bezeichnungen aus Abb. 1.3 zu:

$$\dot{m}_G \cdot h_{G,\alpha} + \dot{m}_W \cdot h_{W,\alpha} = \dot{m}_G \cdot h_{G,\omega} + \dot{m}_W \cdot h_{W,\omega} \quad (1.47)$$

Dabei wurde unmittelbar für die zwei Komponenten Gas G und Kühlwasser W bzw. den daraus entstehenden Dampf D das Prinzip der Massenerhaltung auf den Bilanzraum angewendet, d. h.:

$$\dot{m}_{G,\alpha} = \dot{m}_{G,\omega} = \dot{m}_G \quad \text{und} \quad \dot{m}_{W,\alpha} = \dot{m}_{D,\omega} = \dot{m}_W$$

4) Eine der wenigen Ausnahmen von der Verwendung von Enthalpiebilanzen in der Prozessindustrie stellen chemische Reaktionen in geschlossenen, (volumenkonstanten) Autoklaven dar. Diese Zustandsänderungen laufen nicht isobar, sondern isochor (bei konstantem Volumen) ab. Der Energieinhalt eines geschlossenen

Bilanzraums wird vorteilhafterweise nicht mithilfe der Enthalpie  $H$ , sondern mithilfe der Inneren Energie  $U$  beschrieben, bei der die Volumenänderungsarbeit  $p \cdot V$  unberücksichtigt bleibt. Beide Größen lassen sich jedoch ineinander umrechnen ( $H = U + p \cdot V$ , vgl. z. B. [1.1]).

Aus Gl. (1.47) ergibt sich eine Beziehung zur Berechnung des benötigten Kühlwasserstromes  $\dot{m}_W$ :

$$\dot{m}_W = \dot{m}_G \cdot \frac{h_{G,\alpha} - h_{G,\omega}}{h_{W,\omega} - h_{W,\alpha}} \quad (1.48)$$

Zur Auswertung von Gl. (1.48) werden die (massen-)spezifischen Enthalpien  $h$  benötigt. Diese können bei Kenntnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck  $c_p$  und ggf. der spezifischen Enthalpieänderung bei einem Phasenübergang  $\Delta h$  (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, Lösen, ...) berechnet werden<sup>5)</sup>. Dazu ist jedoch vorher die Festlegung eines Bezugszustandes (Referenzzustand) notwendig. Es ist üblich, als Bezugszustand den Zustand des betreffenden Stoffes bei der physikalischen Normtemperatur  $T_N = 273,15 \text{ K}$  bzw.  $\vartheta_N = 0^\circ\text{C}$  und dem Prozessdruck  $p$  zu wählen und den entsprechenden Wert für die spezifische Enthalpie auf  $h(\vartheta_N = 0^\circ\text{C}, p) = 0 \text{ kJ/kg}$  festzulegen.

Wie im Folgenden am Beispiel der spezifischen Enthalpiedifferenz für die Gas Mischung ( $h_{G,\alpha} - h_{G,\omega}$ ) gezeigt wird, vereinfachen sich dadurch einige Berechnungen erheblich. Die spezifische Enthalpie des eintretenden Gasstroms berechnet sich bei Kenntnis der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität  $c_{p,G}(\vartheta)$  wie folgt:

$$h_{G,\alpha} = h_G(0^\circ\text{C}, 1,013 \text{ bar}) + \int_{\vartheta_N}^{\vartheta_\alpha} c_{p,G}(\vartheta) \cdot d\vartheta \quad (1.49)$$

Für die gesuchte spezifische Enthalpiedifferenz ergibt sich:

$$h_{G,\alpha} - h_{G,\omega} = \int_{\vartheta_N}^{\vartheta_\alpha} c_{p,G}(\vartheta) \cdot d\vartheta - \int_{\vartheta_N}^{\vartheta_\omega} c_{p,G}(\vartheta) \cdot d\vartheta = \int_{\vartheta_\omega}^{\vartheta_\alpha} c_{p,G}(\vartheta) \cdot d\vartheta \quad (1.50)$$

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität kann im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden, sie wird aber häufig durch Verwendung eines über das interessierende Temperaturintervall ( $\vartheta_\alpha - \vartheta_\omega$ ) gemittelten Wertes  $c_{p,G}$  berücksichtigt. Damit folgt aus Gl. (1.50):

$$h_{G,\alpha} - h_{G,\omega} = c_{p,G} \cdot (\vartheta_{G,\alpha} - \vartheta_{G,\omega}) \quad (1.51)$$

Man erkennt, dass der Wert für die spezifische Enthalpiedifferenz unabhängig von der Wahl des Bezugszustandes ist. Da in Gl. (1.51) nur eine Temperaturdifferenz

5) Liegen keine Daten für die spezifische Wärmekapazität bei Prozessdruck  $p$  vor, so kann für ideale Gase und Flüssigkeiten in guter Näherung der Wert bei Umgebungsdruck angenommen werden. Zu größeren Abweichungen kommt es für Gase in der Nähe ihres Taupunktes, z. B.

$c_{p,\text{Wasserdampf}}(200^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 1,97 \text{ kJ/(kg K)}$  im Vergleich zu  $c_{p,\text{Wasserdampf}}(200^\circ\text{C}, 10 \text{ bar}) = 2,43 \text{ kJ/(kg K)}$ . Hier muss die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität berücksichtigt werden, die entweder über Tabellenwerke (z. B. [1.3]) oder Zustandsgleichungen zugänglich ist.

auftaucht, ist das Ergebnis darüber hinaus auch nicht abhängig von der gewählten Temperaturskala (Celsius oder Kelvin). Bei Normierung der Enthalpie auf die Bezugstemperatur  $\vartheta_N = 0^\circ\text{C}$  ergibt sich zudem eine einfache Beziehung zur Angabe von absoluten Werten für die spezifische Enthalpie:

$$h_{G,\alpha} = h_G(0^\circ\text{C}, 1,013 \text{ bar}) + c_{p,G} \cdot (\vartheta_\alpha - \vartheta_N) = c_{p,G} \cdot \vartheta_\alpha \quad (1.52)$$

Da für Enthalpiebilanzen nach Gl. (1.46) stets Enthalpiedifferenzen berechnet werden müssen, ist die Angabe von Absolutwerten für die Enthalpie streng genommen gar nicht erforderlich, entsprechende Angaben werden in der Praxis dennoch häufig gemacht. Man muss dabei aber stets den Bezugszustand beachten.

Die spezifische Enthalpie des eintretenden flüssigen Kühlwassers  $h_{W,\alpha}$  berechnet sich nach obigem Schema zu:

$$h_{W,\alpha} = c_{p,W,l} \cdot \vartheta_{W,\alpha} \quad (1.53)$$

Bei der Berechnung der spezifischen Enthalpie für das verdampfte Kühlwasser  $h_D = h_{W,\omega}$  muss neben der Erwärmung auf die Siedetemperatur  $\vartheta_S$  zusätzlich der Phasenübergang bei der Verdampfung und die anschließende Überhitzung des Dampfes auf  $\vartheta_{G,\omega}$  berücksichtigt werden.

$$h_{W,\omega} = c_{p,W,l} \cdot \vartheta_S + \Delta h_V(\vartheta_S) + c_{p,W,g} \cdot (\vartheta_{G,\omega} - \vartheta_S) \quad (1.54)$$

Dazu muss die spezifische Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_V(\vartheta_S)$  von Wasser bei der Siedetemperatur  $\vartheta_S$  bekannt sein.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Gasstrom:  $\dot{m}_G = 6 \text{ t/h}$ ,

Gaseintrittstemperatur:  $\vartheta_{G,\alpha} = 600^\circ\text{C}$ ,

Gasaustrittstemperatur:  $\vartheta_{G,\omega} = 150^\circ\text{C}$ ,

Prozessdruck:  $p = 1,013 \text{ bar}$ ,

Kühlwassereintrittstemperatur:  $\vartheta_{W,\alpha} = 15^\circ\text{C}$ .

Stoffdaten: mittlere spezifische Wärmekapazitäten für

Gas:  $c_{p,G} = 0,8 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,

flüssiges Wasser:  $c_{p,W,l} = 4,2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,

dampfförmiges Wasser:  $c_{p,W,g} = 2,0 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,

spezifische Verdampfungsenthalpie und Siedetemperatur von Wasser bei Prozessdruck  $p = 1,013 \text{ bar}$ :

$\Delta h_V = 2260 \text{ kJ/kg}$ ,  $\vartheta_S = 100^\circ\text{C}$ .

### Spezifische Enthalpien

Zur Berechnung der spezifischen Enthalpien sei auf die Gln. (1.51)–(1.54) hingewiesen.

$$\begin{aligned}
 h_{G,\alpha} - h_{G,\omega} &= c_{p,G} \cdot (\vartheta_{G,\alpha} - \vartheta_{G,\omega}) \\
 &= 0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (600^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}) \\
 &= 0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot ((273,15 + 600)\text{K} - (273,15 + 150)\text{K}) \\
 &= 360 \text{ kJ/kg}
 \end{aligned}$$

In obiger Gleichung dürfen „C“ gegen „K“ gekürzt werden, da es lediglich auf die Berechnung einer Temperaturdifferenz ankommt, wie die triviale Umformung der Gleichung in eine Formulierung mit einer Temperaturdifferenz in Kelvin zeigt. Der Leser sollte sich also nicht dadurch verunsichern lassen, dass in der Literatur Angaben zu spezifischen Wärmekapazitäten in unterschiedlichen Einheiten zu finden sind ( $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \hat{=} \text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \hat{=} \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{grad})$ ).

Achtung: In Formeln zur Berechnung absoluter Werte, z. B. die Idealgasgleichung zur Berechnung des Absolutdrucks, muss die Temperatur immer in der Einheit Kelvin eingesetzt werden. Celsius-Temperaturen führen zu vollkommen falschen Ergebnissen.

Für die spezifische Enthalpie des einzuspritzenden Kühlwassers ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 h_{W,\alpha} &= c_{p,W,l} \cdot \vartheta_{W,\alpha} = c_{p,W,l} \cdot \vartheta_{W,\alpha} - \underbrace{c_{p,W,l} \cdot \vartheta_N}_{\substack{= h_{W,l}(0^\circ\text{C}) \\ = 0 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})}} = 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 15^\circ\text{C} \\
 &= 63 \text{ kJ/kg}
 \end{aligned}$$

Auch hier werden scheinbar willkürlich „K“ gegen „C“ gekürzt, wobei aber wiederum die Normierung der spezifischen Enthalpie auf  $0^\circ\text{C}$  zugrunde liegt, so dass vollständig ausgeschrieben wieder eine Enthalpiedifferenz berechnet wird (wir sind nur zu faul, das immer auszuschreiben).

Die spezifische Enthalpie des verdampften Wassers im austretenden Gasstrom folgt aus Gl. (1.54):

$$\begin{aligned}
 h_{W,\omega} &= c_{p,W,l} \cdot \vartheta_S + \Delta h_V(\vartheta_S) + c_{p,W,g} \cdot (\vartheta_{G,\omega} - \vartheta_S) \\
 &= 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 100^\circ\text{C} + 2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 2,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (150 - 100)^\circ\text{C} \\
 &= 2780 \text{ kJ/kg}
 \end{aligned}$$

Mit Gl. (1.48) lässt sich nun der Massenstrom des zur Kühlung des Gasstroms einzuspritzenden Kühlwassers berechnen:

$$\dot{m}_W = \dot{m}_G \cdot \frac{h_{G,\alpha} - h_{G,\omega}}{h_{W,\omega} - h_{W,\alpha}} = 6 \frac{\text{t}}{\text{h}} \cdot \frac{360 \text{ kJ/kg}}{(2780 - 63) \text{ kJ/kg}} = 0,794 \text{ t/h}$$

**Aufgabe 1.4****Phasengleichgewicht Flüssigphase-Flüssigphase, Nernst'scher Verteilungssatz**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Erstellen Sie aus den in Tab. 1.3 gegebenen Gleichgewichtsdaten für das Dreistoffgemisch Essigsäure-Wasser-Diisopropylether ein *Gibbs'sches Phasengleichgewichtsdiagramm* in der Dreiecksdarstellung sowie ein *Beladungsdiagramm*. Bestimmen Sie weiterhin mithilfe der Dreieckskoordinaten

- die Zusammensetzung der Extraktphase und den Verteilungskoeffizienten, wenn die wasserreiche Phase (Raffinat) 20 Massen-% Essigsäure enthält,
- die Essigsäuremasse, die einem Gemisch aus 1,5 kg Wasser und 1,0 kg Diisopropylether mindestens zugemischt werden muss, damit kein Flüssig-Flüssig-Phasenerfall mehr auftritt.

**Grundlagen und Lösungshinweise****Darstellung von ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im Gibbs'schen Dreiecksdiagramm**

Beim Trennverfahren der *Flüssig-Flüssig-Extraktion* nutzt man die Erscheinung, dass bei geeigneter Komponentenpaarung zwei Komponenten (Trägerstoff T und Lösungsmittel L) eine nur teilweise gegenseitige Löslichkeit aufweisen, d. h., ein *Phasenerfall* einer binären (zweikomponentigen) Mischung in zwei koexistierende Flüssigphasen auftritt. Bei Zugabe einer oder mehrerer weiteren Komponenten zu dieser zweiphasigen Mischung werden sich diese sog. *Übergangskomponenten* S in der Regel in einem unterschiedlichen Mengenverhältnis auf die beiden flüssigen Phasen verteilen. Je nach Stoffsystem und Anzahl der nur teilweise mischbaren Komponentenpaare treten dabei zwei oder ggf. drei Flüssigphasen auf (siehe [1.1]).

Die Phasengleichgewichtsdaten für Ternärsysteme lassen sich einfach und für die Praxis der Flüssig-Flüssig-Extraktion zweckmäßig in einem gleichseitigen Dreiecksdiagramm darstellen, das für eine konstante Temperatur und konstanten Druck gilt (*Gibbs'sches Dreiecksdiagramm*, Abb. 1.4)<sup>6)</sup>.

Die Ecken des Dreiecks repräsentieren dabei die reinen Komponenten, in unserem Beispiel Wasser (Trägerstoff T), Diisopropylether (Lösungsmittel L) und Essigsäure (Übergangskomponente S). Punkte auf der Dreiecksseite charakterisieren jeweils Zweistoffgemische. Q entspricht beispielsweise dem Zustandspunkt eines Zweistoffgemischs Wasser-Diisopropylether mit 60 Massen-% Wasser und 40 Massen-% Diisopropylether. Punkte in der Dreiecksfläche sind Zustands-

6) Der Druck hat dabei aufgrund der im Allgemeinen geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten kaum Einfluss auf das Phasengleichgewicht. Die Temperatur hingegen kann starken Einfluss auf die Ausdehnung der Mischungslücke und das Verteilungsgleichgewicht der Übergangskomponente S haben.

Tab. 1.3 Phasengleichgewicht Flüssigphase-Flüssigphase für das System Essigsäure (S)-Wasser (T)-Diisopropylether (L) bei 20 °C.

Konode	Raffinatphase			Extraktphase			Verteilungskoeffizient $K_w = \frac{w_{S,E}}{w_{S,R}}$	Essigsäurebeladungen der Trägerstoffe (T im Raffinat bzw. L im Extrakt)	Verteilungskoeffizient $K_{Xm} = \frac{Y_{m,S}}{X_{m,S}}$	
	Essigsäure	Wasser	Diisopropylether	Essigsäure	Wasser	Diisopropylether				
S	T	L	S	T	L					
	$w_{S,R}$	$w_{T,R}$	$w_{L,R}$	$w_{S,E}$	$w_{T,E}$	$w_{L,E}$	$K_w = \frac{w_{S,E}}{w_{S,R}}$	$X_{m,S}$	$Y_{m,S}$	$K_{Xm} = \frac{Y_{m,S}}{X_{m,S}}$
	0,007	0,981	0,012	0,002	0,005	0,993	0,286	0,007	0,002	0,282
	0,014	0,971	0,015	0,004	0,007	0,989	0,286	0,014	0,004	0,281
	0,029	0,955	0,016	0,008	0,008	0,984	0,276	0,030	0,008	0,268
FF'	0,064	0,917	0,019	0,019	0,01	0,971	0,297	0,070	0,020	0,280
EE'	0,133	0,844	0,023	0,048	0,019	0,933	0,361	0,158	0,051	0,326
DD'	0,255	0,711	0,034	0,114	0,039	0,847	0,447	0,359	0,135	0,375
CC'	0,364	0,583	0,053	0,216	0,069	0,715	0,593	0,624	0,302	0,484
BB'	0,443	0,451	0,106	0,311	0,108	0,581	0,702	0,982	0,535	0,545
AA'	0,464	0,371	0,165	0,362	0,151	0,487	0,780	1,251	0,743	0,594

punkte ternärer Gemische Essigsäure-Wasser-Diisopropylether<sup>7)</sup>. Der Zustandspunkt A repräsentiert ein Gemisch mit 46,4 Massen-% Essigsäure, 37,1 Massen-% Wasser und 16,5 Massen-% Diisopropylether.

Zur Flüssig-Flüssig-Extraktion wird das *Extraktions-* oder *Lösungsmittel* L (Diisopropylether) so gewählt, dass es mit der *Übergangskomponente* S (Essigsäure) des zu extrahierenden Zweistoffgemischs S-T (Essigsäure-Wasser) vollständig mischbar, dagegen mit dem *Trägerstoff* T (Wasser) kaum mischbar ist.

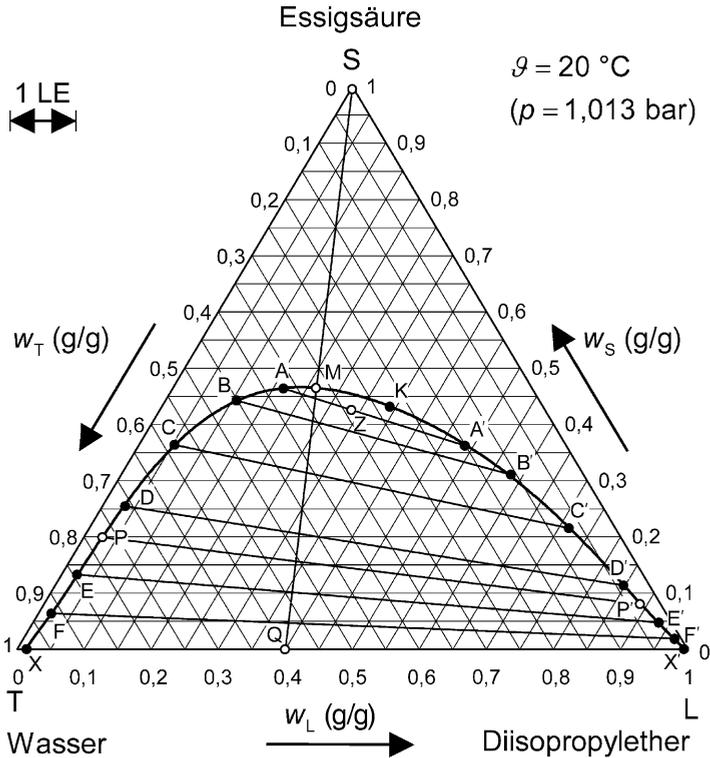
Zur Erstellung eines Gibbs'schen Dreiecksdiagramms überträgt man die Gleichgewichtsdaten gemäß Tab. 1.3 in ein gleichseitiges Dreieck gemäß Abb. 1.4. Die Daten in den Zeilen der Tab. 1.3 entsprechen dabei der Zusammensetzung von zwei konjugierten flüssigen Phasen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die entsprechenden Verbindungslinien AA', BB', ... nennt man *Konoden*. Eine ternäre Mischung, deren Zustandspunkt Z beispielsweise auf der Konode AA' liegt, zerfällt in eine wasserreiche Phase A und eine lösungsmittelreiche Phase A'. Wie noch gezeigt werden wird, entspricht das Massenverhältnis der beiden Phasen  $m_A/m_{A'}$  dabei dem Verhältnis der Strecken  $A'Z/\overline{ZA}$  im Gleichgewichtsdiagramm.

Trägt man sämtliche Konoden in das Dreiecksdiagramm ein, so lassen sich zwei weitere Verbindungslinie durch die Punkte A, B, C, D, E, F bzw. A', B', C', D', E', F' zeichnen. Erstere Verbindungslinie A-F umfasst die Zustandspunkte der wasserreichen Phasen, die in Zweiphasengleichgewichten existent sind. Diese Verbindungslinie nennt man auch *Raffinatast*. Die zweite Verbindungslinie A'-F' nennt man dementsprechend den *Extraktast*. Bei der Extrapolation von Raffinat- bzw. Extraktast zur Dreiecksseite Wasser-Diisopropylether (T-L) ergeben sich die Zustandspunkte X (mit Diisopropylether gesättigtes Wasser) und X' (wassergesättigter Diisopropylether), die die binäre *Mischungslücke* von Trägerstoff T und Lösungsmittel L repräsentieren. Die Extrapolation von Raffinat- und Extraktast zur anderen Seite führt zu einem Zustandspunkt K, der dem sog. *kritischen Punkt* der *Flüssig-Flüssig-Mischungslücke* entspricht. Am kritischen Punkt liegt eine Konode KK' mit einer Länge gegen null vor, d. h., die beiden koexistierenden Phasen des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts werden in allen Eigenschaften identisch, die Phasengrenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen verschwindet.

Raffinat- und Extraktast bilden zusammen die sog. *Binodalkurve* oder *Binodale* X ... AKA' ... X', die die Mischungslücke gegen das homogene Flüssigkeitsgebiet abgrenzt. Ein Dreistoffgemisch (z. B. Zustandspunkt Z) innerhalb der Mischungslücke zerfällt stets in zwei flüssige Phasen. Die Restdreiecksfläche oberhalb der Bi-

7) Zum Ablesen des Massenbruchs einer beliebigen Komponente, z. B. der von Essigsäure in der Mischung A, geht man wie folgt vor:  
1. Ermitteln der relevanten Skala auf einer der Dreiecksseiten. Zum Ablesen des Massenbruchs wird die Skala im Uhrzeigersinn ausgehend von der Ecke der interessierenden Komponente benutzt (hier Essigsäure, obere Dreiecksseite, Skala: rechte

Dreiecksseite);  
Parallelverschiebung der Dreiecksseite, die der Ecke der interessierenden Komponente gegenüberliegt durch den Mischpunkt A (hier: untere Dreiecksseite);  
3. Ablesen des Essigsäuremassenbruchs als Schnittpunkt der parallel verschobenen Dreiecksseite mit der unter 1. ausgewählten Skala.



**Abb. 1.4** Gibbs'sches Dreiecksdiagramm zur Darstellung des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes des ternären Systems Essigsäure (S)–Wasser (T)–Diisopropylether (L) bei 20 °C.

S	Übergangskomponente Essigsäure
T	Trägerkomponente Wasser
L	Lösungsmittelkomponente Diisopropylether
$w_i$	(g/g) Massenanteil der Komponente $i$
XF ... AKA' ... F'X'	Binodalkurve (Binodale)
AA', BB', ...	Konoden
K	kritischer Punkt der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke
Z	ternärer Mischungspunkt
Q	binärer Mischungspunkt
LE	Längeneinheit zur grafischen Auswertung des Hebelgesetzes.

nodalkurve ist die Zustandsfläche homogener Dreistoffgemische, die keinen Phasenerfall zeigen.

Weitere Konoden erhält man am einfachsten durch Interpolation zwischen experimentell bestimmten Konoden. Dabei ist zu beachten, dass sich zwei Konoden niemals schneiden dürfen. Die Steigung einer interpolierten Konode liegt deshalb immer zwischen den Steigungen der benachbarten Konoden.

Mischt man nach Aufgabenstellung ein aus Wasser und Diisopropylether bestehendes Zweistoffgemisch gemäß Zustandspunkt Q isotherm mit reiner Essigsäure S, so liegt der Zustandspunkt des entsprechenden Dreistoffgemischs M auf der Verbindungsgerade<sup>8)</sup>  $\overline{QS}$ , der sog. *Mischungsgerade*.

### Hebelgesetze

Die Lage des Zustandspunktes M ergibt sich aus dem sog. *Hebelgesetz*, das aus der Gesamtmassen- und einer Komponentenbilanz für eine beliebige Komponente hergeleitet werden kann.

$$\text{Gesamtmassenbilanz: } m_Q + m_S = m_M \quad (1.55)$$

Komponentenbilanz Essigsäure (S):

$$m_Q \cdot w_{S,Q} + m_S \cdot w_{S,S} = m_M \cdot w_{S,M} = (m_Q + m_S) \cdot w_{S,M} \quad (1.56)$$

$$\text{und daraus das Hebelgesetz I: } \frac{m_S}{m_Q} = \frac{w_{S,M} - w_{S,Q}}{w_{S,S} - w_{S,M}} \triangleq \frac{\overline{MQ}}{\overline{SM}} \quad (1.57)$$

Gleichung (1.57) stellt einen Zusammenhang zwischen den beiden Einsatzstoffmengen  $m_Q$  und  $m_S$  bei bekannter (oder gewünschter) Zusammensetzung  $w_{L,M}$  der Mischung M her.

Entsprechend dem Strahlensatz verhalten sich die Strecken auf der rechten Dreiecksseite ( $w_{S,M} - w_{S,Q}$  und  $w_{S,S} - w_{S,M}$ ) bei Parallelprojektion auf die Gerade  $\overline{SQ}$  wie die sich dabei ergebenden Teilstrecken  $\overline{SM}$  und  $\overline{MQ}$ .

Die Bezeichnung Hebelgesetz beruht darauf, dass die Masse einer Einsatzmischung (z. B.  $m_Q$ ) dem bezüglich des Mischpunktes gegenüberliegenden „Hebel“

- 8) Mithilfe von Massen- und Komponentenbilanzen lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Essigsäuregehalt  $w_{S,M}$  der Mischung M und beispielsweise dem Lösungsmittelgehalt  $w_{L,M}$  der Mischung M herleiten. Der Mischpunkt M muss deshalb auf der Verbindungsgeraden  $\overline{QS}$  liegen.

Gesamtmassenbilanz:

$$m_M = m_Q + m_S$$

Komponentenbilanz Essigsäure (S):

$$\begin{aligned} m_M \cdot w_{S,M} &= m_Q \cdot w_{S,Q} + m_S \cdot w_{S,S} \\ &= (m_M - m_S) \cdot w_{S,Q} + m_S \cdot w_{S,S} \\ \frac{m_S}{m_M} &= \frac{w_{S,M} - w_{S,Q}}{w_{S,S} - w_{S,Q}} \end{aligned}$$

analog Komponentenbilanz Lösungsmittel

(L):

$$\frac{m_S}{m_M} = \frac{w_{L,M} - w_{L,Q}}{w_{L,S} - w_{L,Q}}$$

und durch Gleichsetzen der beiden vorangehenden Gleichungen ergibt sich der gesuchte lineare Zusammenhang:

$$\begin{aligned} w_{S,M} &= f(w_{L,M}) \\ w_{S,M} &= w_{S,Q} + (w_{L,M} - w_{L,Q}) \cdot \frac{w_{S,S} - w_{S,Q}}{w_{L,S} - w_{L,Q}} \end{aligned}$$

Durch eine Grenzfallbetrachtung kann die obige Gleichung auf Plausibilität geprüft werden.

Wenn die Mischung M dem Zustandspunkt Q entspricht ( $w_{L,M} = w_{L,Q}$ ), dann folgt aus der Gleichung  $w_{S,M} = w_{S,Q}$ , und wenn die Mischung M dem Zustandspunkt S entspricht ( $w_{L,M} = w_{L,S}$ ), dann folgt korrekt  $w_{S,M} = w_{S,S}$ .

(im Beispiel  $\overline{SM}$ ) entspricht. Dies ist vergleichbar mit der Anordnung einer Balkenwaage, wobei der Balken am Mischungspunkt M aufgehängt ist.

Eine weitere wichtige Formulierung des Hebelgesetzes ergibt sich durch Umformung von Gl. (1.57):

$$\frac{m_S}{m_Q} + 1 = \frac{\overline{MQ}}{\overline{SM}} + 1$$

$$\text{Hebelgesetz II: } \frac{m_S}{m_Q} + 1 = \frac{m_S + m_Q}{m_Q}$$

$$= \frac{m_M}{m_Q} = \frac{\overline{SQ}}{\overline{SM}} = \frac{\overline{SM} + \overline{MQ}}{\overline{SM}} = \frac{\overline{MQ}}{\overline{SM}} + 1 \quad (1.58)$$

Gleichung (1.58) stellt einen Zusammenhang zwischen der Einsatzstoffmasse  $m_Q$  und der Gesamtgemischmasse  $m_M$  her. In Worten des Hebelgesetzes gesprochen, entspricht die Gesamtgemischmasse  $m_M$  der Gesamtbalkenlänge der Balkenwaage  $\overline{SM} + \overline{MQ} = \overline{SQ}$ .

### Nernst'scher Verteilungssatz

Der Nernst'sche Verteilungssatz beschreibt die Verteilung einer Übergangskomponente S auf die beiden flüssigen Phasen eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts. Er besagt, dass sich unabhängig von den Absolutmengen der Phasen und der Gesamtmenge der Übergangskomponente bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das gleiche Konzentrationsverhältnis der Übergangskomponente S in beiden Phasen einstellt. Der *Nernst'sche Verteilungssatz* gilt nur für den Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen der Übergangskomponente S. In unserem Beispiel ergibt sich also für den Grenzfall kleiner Essigsäuremassenbrüche in der Extraktphase  $w_{S,E}$  und der Raffinatphase  $w_{S,R}$ :

$$\text{für } w_{S,E} \rightarrow 0 \text{ gilt: } \frac{w_{S,E}}{w_{S,R}} = K_w(\vartheta) \neq f(w_{S,E}) \quad (1.59)$$

Dabei entspricht  $K_w(\vartheta)$  dem temperaturabhängigen, aber konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten bezogen auf die Massenbrüche als Konzentrationsmaß.

Der Nernst'sche Verteilungssatz gemäß Gl. (1.59) kann mit unterschiedlichen Konzentrationsmaßen (Molenbrüche, Molaritäten, Molbeladungen, vgl. Tab. 1.1) formuliert werden. Zu beachten ist, dass sich dabei andere Zahlenwerte für den Verteilungskoeffizienten  $K$  ergeben, die aber ineinander umgerechnet werden können. Falls Daten für Verteilungskoeffizienten der Literatur entnommen werden, muss also immer auch das zugrunde liegende Konzentrationsmaß beachtet werden.

Der Nernst'sche Verteilungssatz gilt streng nur für stark verdünnte Lösungen. Um seine Anwendbarkeit auf höher konzentrierte Lösungen zu erweitern, kann eine Konzentrationsabhängigkeit (z. B. als Potenzreihe formuliert) eingeführt

werden. Entsprechende Parameter ( $A_1, A_2, \dots$ ) sind in der Literatur aber leider nur spärlich vorhanden.

$$K(\vartheta) = A_1(\vartheta) + A_2(\vartheta) \cdot w_{S,E} + A_3(\vartheta) \cdot w_{S,E}^2 + \dots \quad (1.60)$$

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Massenanteil der Essigsäure in der Raffinatphase P  $w_{S,P} = 0,2$  ( $\hat{=} 20$  Massen-%), Zweistoffgemisch Wasser-Diisopropylether (T-L) mit  $m_T = 1,5$  kg Wasser (T) und  $m_L = 1,0$  kg Diisopropylether (L).

Stoffdaten: Gleichgewichtsdaten zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE) im Stoffsystem Essigsäure-Wasser-Diisopropylether bei  $20^\circ\text{C}$  (und 1,013 bar) gemäß Tab. 1.3.

Der Berechnungsablauf ist in Abb. 1.5 dargestellt.

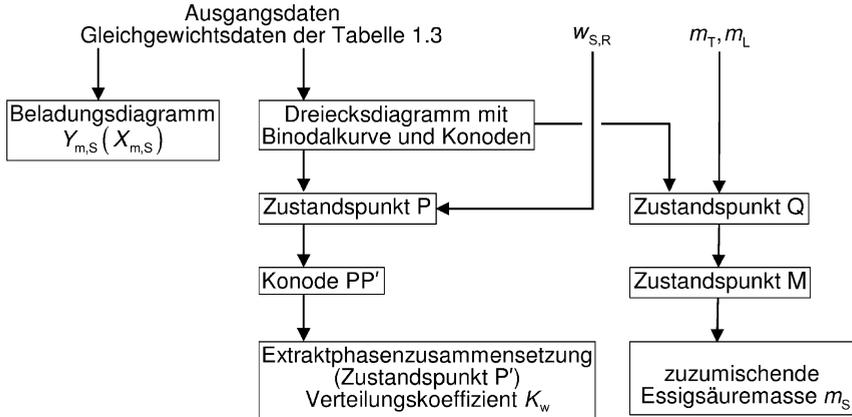
### Gleichgewichtsdiagramm als Gibbs'sches Dreiecksdiagramm

Mit den Gleichgewichtsdaten der Tab. 1.3 lässt sich das Gleichgewichtsdiagramm in Dreieckskoordinaten sofort festlegen, wenn man gemäß Abb. 1.4 die Dreiecksecken den Komponenten Wasser, Diisopropylether und Essigsäure zuordnet. Üblicherweise wählt man die obere Dreiecksecke für die Übergangskomponente S (Essigsäure), sodass sich die binäre Mischungslücke zwischen Trägerstoff T (Wasser) und Lösungsmittel L (Diisopropylether) auf der unteren Dreiecksseite befindet. Zusammenhängende Zustandspunkte aus Tab. 1.3 werden als Punkte in die Dreiecksfläche eingetragen, wie beispielsweise A ( $w_S = 0,464$ ;  $w_T = 0,371$ ;  $w_L = 0,165$ ) als Zustandspunkt der Raffinatphase und A' ( $w_S = 0,363$ ;  $w_T = 0,151$ ;  $w_L = 0,487$ ) als Zustandspunkt der entsprechenden Extraktphase. Mit der Verbindungsgeraden AA' ist gleichzeitig die erste Konode gefunden.

### Beladungsdiagramm

Für die Darstellung der Gleichgewichtskurve im Beladungsdiagramm wird auf der Ordinate die Massenbeladung  $Y_{m,S}$  des Lösungsmittels L (Diisopropylether) mit der Übergangskomponente S (Essigsäure) gegen die Massenbeladung  $X_{m,S}$  des Trägerstoffes T (Wasser) mit der Übergangskomponente S (Essigsäure) auf der Abszisse aufgetragen. Dabei wird die Raffinatphase als annähernd lösungsmittelfrei und die Extraktphase als annähernd wasserfrei angesehen (Raffinatphase:  $w_{L,R} \approx 0$ ; Extraktphase:  $w_{T,E} \approx 0$ ). Aus Tab. 1.2 ergeben sich die Umrechnungsbeziehungen für die Massenbrüche der Essigsäure  $w_{S,R}$  bzw.  $w_{S,E}$  für die entsprechenden Massenbeladungen der Raffinatphase  $X_{m,S}$  bzw. der Extraktphase  $Y_{m,S}$  zu:

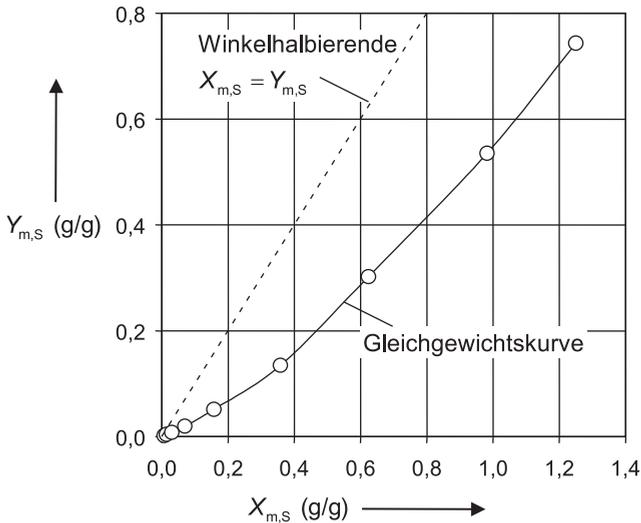
$$X_{m,S} = \frac{w_{S,R}}{1 - w_{S,R}} = \frac{w_{S,R}}{w_{L,R} + w_{T,R}} \approx \frac{w_{S,R}}{w_{T,R}} \quad (1.61)$$



**Abb. 1.5** Berechnungsablaufdiagramm zu Aufgabe 1.4 (jeder Block symbolisiert einen Berechnungs- bzw. Zeichenschritt).

$$Y_{m,S} = \frac{w_{S,E}}{1 - w_{S,E}} = \frac{w_{S,E}}{w_{L,E} + w_{T,E}} \approx \frac{w_{S,E}}{w_{L,E}} \quad (1.62)$$

mit R bzw. E als Index für die Raffinat- bzw. Extraktphase. In Tab. 1.3 sind die entsprechenden Massenbeladungen bereits ausgewertet. Die Auswertung erfolgte unter Vernachlässigung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Lösungsmittel gemäß dem letzten Term der Gln. (1.61) und (1.62). Übertragen wir  $X_{m,S}$  und  $Y_{m,S}$  in das  $Y_{m,S}(X_{m,S})$ -Diagramm gemäß Abb. 1.6, so erhalten wir den gesuchten Verlauf der Gleichgewichtskurve im Beladungsdiagramm. Die Gleich-



**Abb. 1.6** Beladungsdiagramm für das System Essigsäure (S)-Wasser (T)-Diisopropylether (L) bei 20°C.

gewichtskurve geht vom Ursprung des Diagramms aus und hat bei niedrigen Beladungen einen annähernd linearen Verlauf, d. h., in diesem Bereich gilt der Nernst'sche Verteilungssatz, im dargestellten Fall in einer Formulierung mit den Massenbeladungen als Konzentrationsmaß ( $Y_{m,S} = K_{X_m} \cdot X_{m,S}$ ). Die Steigung der Gleichgewichtskurve im Ursprung des Diagramms ergibt den entsprechenden Verteilungskoeffizienten  $K_{X_m}$  (vgl. ebenfalls Tab. 1.3).

$$X_{m,S} = \left( \frac{\text{g Essigsäure (S)}}{\text{g Wasser (T) in der Raffinatphase}} \right)$$

Massenbeladung des Wassers (T) in der Raffinatphase mit der Übergangskomponente Essigsäure (S),

$$Y_{m,S} = \left( \frac{\text{g Essigsäure (S)}}{\text{g Lösungsmittel (L) in der Extraktphase}} \right)$$

Massenbeladung des Lösungsmittels (L) in der Extraktphase mit der Übergangskomponente Essigsäure (S).

### Extraktphasenzusammensetzung

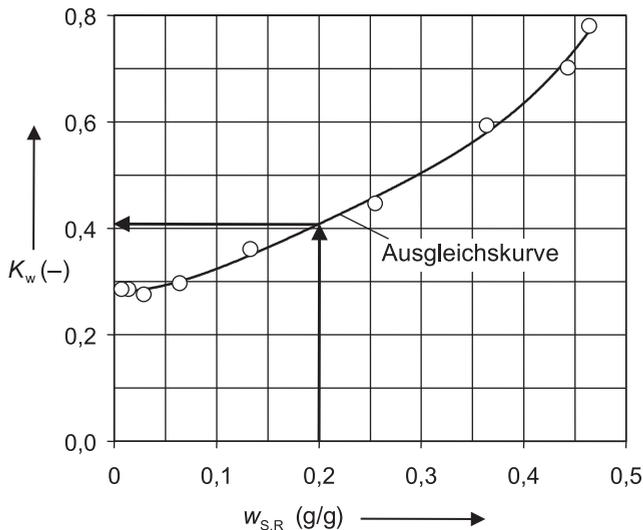
Der Zustandspunkt P der Raffinatphase, die laut Aufgabenstellung einen Massenanteil an Essigsäure  $w_{S,P} = 0,2$  enthalten soll, wird als Schnittpunkt der Parallelen zur Dreiecksseite  $\overline{TL}$  durch  $w_S = 0,2$  mit dem Raffinatast der Binodalkurve gefunden. Seine Koordinaten werden als  $w_{S,P} = 0,2$ ,  $w_{T,P} = 0,78$  und  $w_{L,P} = 0,02$  abgelesen. Die Bestimmung des gesuchten Zustandspunktes P' der Extraktphase, die mit der Raffinatphase P im Phasengleichgewicht steht, bedient sich der einfachen und für die Praxis meist ausreichend genauen grafischen Interpolation der Konodensteigung. Die Steigung der gesuchten Konode PP' liegt zwischen der Steigung der benachbarten Konoden DD' und EE'. Kompliziertere Interpolationsverfahren mit zusätzlichen, grafisch zur ermittelnden Hilfslinien (Konjugatlinien, vgl. [1.1]) haben geringere praktische Bedeutung.

### Verteilungskoeffizient

Der gesuchte Verteilungskoeffizient  $K_w$  auf Basis von Essigsäuremassenbrüchen  $w_S$  ergibt sich gemäß Gl. (1.59) für die Bezugstemperatur von 20 °C aus den Essigsäurekoordinaten der Zustandspunkte P für die Raffinatphase und P' für die Extraktphase zu:

$$K_w(\vartheta = 20 \text{ °C}) = \frac{w_{S,E}}{w_{S,R}} = \frac{0,08}{0,2} = 0,40$$

Zu beachten ist allerdings, dass mit einem Essigsäuregehalt im Raffinat von 20 Massen-% die Voraussetzung für die Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungssatzes, nämlich kleine Gehalte an Übergangskomponente (S), nur noch bedingt



**Abb. 1.7** Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_w$  für das System Essigsäure (S)-Wasser (T)-Diisopropylether (L) bei 20 °C.

$K_w$  (-) Verteilungskoeffizient von Essigsäure (S) berechnet mit Massenanteilen  
 $w_{S,R}$  (g/g) Massenanteil der Essigsäure (S) in der Raffinatphase

erfüllt sind. In Tab. 1.3 wurde der Verteilungskoeffizient  $K_w$  für alle gemessenen Konoden ausgewertet. Man erkennt, dass ein konzentrationsunabhängiger Verteilungskoeffizient nur bis zu einem Essigsäuregehalt von ca. 5 Massen-% vorliegt. In diesem Bereich ergibt sich ein konstanter Wert für den Verteilungskoeffizienten  $K_w$  von etwa 0,29. Hätte man diesen Wert aus einem Tabellenwerk entnommen und auf dieser Basis den Essigsäuregehalt der gesuchten Extraktphase  $P'$  bestimmt, so läge der vorhergesagte Wert für  $w_{S,E}$  bei 0,058. In Wirklichkeit liegt der Essigsäuregehalt bei  $w_{S,E} = 0,08$ , also um 38 % höher. Die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zeigt in anschaulicher Weise auch Abb. 1.7. Die gewählte Auftragung ist sehr gut geeignet, den Wert des Verteilungskoeffizienten  $K_w$  für eine Raffinatphase mit 20 Massen-% Essigsäure (S) durch grafische Interpolation der Messwerte zu bestimmen.

### Zuzumischende Essigsäuremasse

Dem Gemisch Q aus  $m_T = 1,5$  kg Wasser als Trägerstoff T und  $m_L = 1,0$  kg Diisopropylether als Lösungsmittel (L) ist so lange die Übergangskomponente Essigsäure (S) zuzumischen, bis eine Unterschichtung, d. h. ein Zerfall in zwei flüssige Phasen, gerade unterbleibt. Dies ist im Zustandspunkt M der Fall, der auf der Binodalkurve, d. h. auf der Grenzkurve zwischen Ein- und Zweiphasengebiet, liegt (vgl. Abb. 1.4). M lässt sich demnach als Schnittpunkt der Geraden  $\overline{QS}$  mit der Binodalkurve festlegen. Der Zustandspunkt Q des Wasser-Diisopropylether-

Gemisches auf der Dreiecksseite TL ist mit

$$w_{T,Q} = \frac{m_T}{m_T + m_L} = \frac{1,5}{1,5 + 1,0} = 0,60$$

$$w_{L,Q} = 1 - w_{T,Q} = 1 - 0,60 = 0,40$$

gegeben, mit  $w_{T,Q}$  und  $w_{L,Q}$  als den Massenanteilen des Trägerstoffs Wasser bzw. des Lösungsmittels Diisopropylether im gegebenen Gemisch. Q in das Dreiecksdiagramm eingetragen und mit dem Zustandspunkt der reinen Essigsäure (S) verbunden, liefert M auf der Binodalkurve. Für die Länge der Verbindungsgeraden  $\overline{MQ}$  und  $\overline{SM}$  lesen wir in der Längeneinheit (LE), die in Abb. 1.4 gegeben ist, folgende Werte ab:

$$\overline{MQ} = 3,9 \text{ LE} ; \quad \overline{SM} = 4,4 \text{ LE}$$

Je nachdem, ob Abb. 1.4 in der aktuell vorliegenden Version gegenüber dem Original proportional vergrößert oder verkleinert wurde, ergeben sich unterschiedliche Absolutwerte für die Streckenlängen  $\overline{MQ}$  und  $\overline{SM}$ . Das für die Berechnungen wichtige Streckenverhältnis  $\overline{MQ}/\overline{SM}$  bleibt aber bei proportionaler Größenänderung der Abb. 1.4 nach wie vor konstant.

Aus Gl. (1.57) (Hebelgesetz I) ergibt sich hiermit die gesuchte Masse an zuzumischender Essigsäure (S) zu

$$m_S = m_Q \cdot \frac{\overline{QM}}{\overline{SM}} = (m_T + m_L) \cdot \frac{\overline{MQ}}{\overline{SM}} = (1,5 + 1,0) \text{ kg} \cdot \frac{3,9 \text{ LE}}{4,4 \text{ LE}} = 2,21 \text{ kg}$$

mit  $m_Q = m_T + m_L$  als der Gesamtmasse des Wasser-Diisopropylether-Gemisches gemäß Zustandspunkt Q.

Alternativ kann auch mit Gl. (1.58) zunächst die Gesamtmasse der Mischung  $m_M$  berechnet werden:

$$m_M = m_Q \cdot \frac{\overline{SQ}}{\overline{SM}} = (m_T + m_L) \cdot \frac{\overline{SQ}}{\overline{SM}} = (1,5 + 1,0) \text{ kg} \cdot \frac{8,3 \text{ LE}}{4,4 \text{ LE}} = 4,71 \text{ kg}$$

Über eine Gesamtmassenbilanz ergibt sich dann ebenfalls die benötigte Essigsäuremasse  $m_S$ :

$$m_S = m_M - m_Q = m_M - (m_T + m_L) = 4,71 \text{ kg} - (1,5 + 1,0) \text{ kg} = 2,21 \text{ kg}$$

### Aufgabe 1.5

#### Phasengleichgewicht Dampfphase-Flüssigphase für Einkomponentensysteme, Clausius-Clapeyron-Gleichung

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Auf welche Temperatur muss man Benzol (B) erwärmen, damit es bei einem Druck von 0,8 bar siedet? Der Siedepunkt von Benzol bei 1,013 bar ist 80,1 °C,

seine Verdampfungsenthalpie 394 kJ/kg. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie im interessierenden Temperaturintervall sei zu vernachlässigen<sup>9)</sup>

### Grundlagen und Lösungshinweise

Die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* dient in ihrer allgemeinen Form zur Beschreibung aller Formen des *Zweiphasengleichgewichtes von Einkomponentensystemen*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{h}}{T \cdot \Delta \bar{V}} \quad (1.63)$$

mit  $p$  und  $T$  als Gleichgewichtsdruck bzw. Gleichgewichtstemperatur,  $\Delta \bar{h}$  als molare Enthalpie des Phasenüberganges und  $\Delta \bar{V}$  als der Differenz der Molvolumina der Gleichgewichtsphasen.  $dp/dT$  ist die Steigung der Gleichgewichtskurve.

Für das Gleichgewicht von Dampfphase und Flüssigphase eines Einkomponentensystems ist die Gleichgewichtskurve die *Dampfdruckkurve*. Die Dampfdruckkurve DDK beginnt am Tripelpunkt, an dem der Stoff gleichzeitig in fester, flüssiger und dampfförmiger Form vorliegt und endet am kritischen Punkt, an dem die flüssige und die dampfförmige Phase in allen Eigenschaften identisch werden. Bei höherem Druck oder höherer Temperatur ist kein Phasenerfall mehr möglich, das Medium liegt überkritisch vor.

Mit  $\Delta \bar{h}_V$  bzw.  $\Delta \bar{h}_{1,g}$  als der molaren Verdampfungsenthalpie bei Gleichgewichtstemperatur  $T$  und  $\Delta \bar{V}$  als der Differenz der Molvolumina von Dampf  $\bar{V}_g$  und Flüssigkeit  $\bar{V}_l$  folgt aus Gl. (1.63) für die Steigung der Dampfdruckkurve

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{h}_V}{T \cdot (\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \quad (1.64)$$

In größerem Abstand zum kritischen Punkt ist das molare Volumen der Gasphase  $\bar{V}_g$  viel größer als das molare Volumen der Flüssigkeit  $\bar{V}_l$ , sodass dieses in guter Näherung vernachlässigt werden kann<sup>10)</sup>.

Setzt man außerdem für die Gasphase Idealverhalten voraus, so darf man das molare Volumen der Gasphase über die Idealgasgleichung (1.1) ausdrücken:

$\bar{V}_g = \bar{R} \cdot T/p$  und aus Gl. (1.64) folgt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{h}_V \cdot p}{\bar{R} \cdot T^2} \quad (1.65)$$

beziehungsweise mit den mathematischen Konventionen  $dp/p = d \ln p$  und  $dT/T^2 = -d(1/T)$ :

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta \bar{h}_V}{\bar{R}} \quad (1.66)$$

9)  $\Delta h_{V,B}(60^\circ\text{C}) = 408 \text{ kJ/kg}$

$\Delta h_{V,B}(100^\circ\text{C}) = 379 \text{ kJ/kg}$

10) Für Benzol bei  $80,1^\circ\text{C}$  und  $1,013 \text{ bar}$  gilt:

$\bar{V}_g = 29,0 \text{ m}^3/\text{kmol}$  und  $\bar{V}_l = 0,096 \text{ m}^3/\text{kmol}$

Eine Integration unter Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie liefert die folgende Näherungsformel für die Dampfdruckkurve eines Reinstoffs:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta \bar{h}_V}{\bar{R}} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta \bar{h}_V}{\bar{R}} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.67)$$

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten:  $\vartheta_1 = 80,1^\circ\text{C} \hat{=} 353,25\text{ K}$ ,  $p_1 = 1,013\text{ bar}$ ,  $p_2 = 0,8\text{ bar}$ .

Stoffdaten: Verdampfungsenthalpie bei  $80,1^\circ\text{C}$ :  $\Delta h_{V,B} = 394\text{ kJ/kg}$ ,

Molmasse Benzol:  $M_B = 78,11\text{ kmol/kg}$ .

Für die molare Verdampfungsenthalpie von Benzol ergibt sich damit:  $\Delta \bar{h}_{V,B} = \Delta h_{V,B} \cdot M_B = 30\,775\text{ kJ/kg}$ .

Aus der nach der gesuchten Temperatur  $T_2$  aufgelösten Gl. (1.67) folgt:

$$T_2 = \frac{\Delta \bar{h}_{V,B} \cdot T_1}{\Delta \bar{h}_{V,B} - \bar{R} \cdot T_1 \cdot \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)}$$

$$T_2 = \frac{30\,775 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \cdot 353,25\text{ K}}{30\,775 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} - 8,314\,47 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}} \cdot 353,25\text{ K} \cdot \ln \left( \frac{0,8\text{ bar}}{1,013\text{ bar}} \right)} = 345,5\text{ K}$$

$$\hat{=} 72,3^\circ\text{C} \quad (1.68)$$

Löst man Gl. (1.67) nach der Verdampfungsenthalpie  $\Delta \bar{h}_V$  auf, so erhält man bei Kenntnis zweier Wertepaare für Siededruck und Siedetemperatur eine Bestimmungsgleichung zur Abschätzung der Verdampfungsenthalpie. Zwei solche Wertepaare findet man relativ einfach, z. B. auf Sicherheitsdatenblättern zu Chemikalien, die in Standarddatenbanken nicht gelistet sind. So findet sich beispielsweise für Benzol in [1.4] ein Dampfdruck bei  $20^\circ\text{C}$  von  $101\text{ hPa}$  und eine Normalsiedetemperatur bei  $1\text{ atm}$  von  $80,1^\circ\text{C}$ . Damit berechnet man die mittlere molare Verdampfungsenthalpie im Temperaturbereich  $20\text{--}80,1^\circ\text{C}$  wie folgt:

$$\Delta \bar{h}_V = \frac{\bar{R} \cdot \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,314\,47 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}} \cdot \ln \left( \frac{1,013\text{ bar}}{0,101\text{ bar}} \right)}{\left( \frac{1}{273,15\text{ K}+20\text{ K}} - \frac{1}{273,15\text{ K}+80,1\text{ K}} \right)}$$

$$= 33\,031\text{ kJ/kmol} \hat{=} 423\text{ kJ/kg}$$

Zum Vergleich liegt die exakte mittlere Verdampfungsenthalpie von Benzol<sup>11)</sup> bei  $416\text{ kJ/kg}$ , d. h., der Schätzwert liegt um ca. 2 % zu hoch.

11)  $\Delta h_{V,B} (20^\circ\text{C}) = 437\text{ kJ/kg}$ ;  $\Delta h_{V,B} (80,1^\circ\text{C}) = 394\text{ kJ/kg}$ ; Mittelwert  $\overline{\Delta h_{V,B}} = 416\text{ kJ/kg}$ .

**Aufgabe 1.6****Phasengleichgewicht Dampfphase-Flüssigphase für Mehrkomponentensysteme, Raoult'sches Gesetz**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

- Bei welcher Temperatur siedet ein ideal zu betrachtendes ternäres Gemisch aus Benzol, Toluol und *o*-Xylol mit 40 mol-% Benzol, 50 mol-% Toluol und 10 mol-% *o*-Xylol bei einem Arbeitsdruck von 1 bar?
- Wie ist die Zusammensetzung der beim Sieden entstehenden Dampfphase, die mit der gegebenen Flüssigphase im Gleichgewicht steht?

**Grundlagen und Lösungshinweise**

Koexistierende und im Gleichgewicht befindliche Dampf- und Flüssigphasen spielen bei der Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation eine wichtige Rolle. Je nach ihrer Mischbarkeit in der flüssigen Phase und den bei ihrem Zusammenmischen resultierenden Effekten (Volumenkontraktion, Volumendilatation, Mischungswärmen) unterscheidet man ideale und reale Mischungen. Im Falle *idealer Mischungen* sind die Wechselwirkungskräfte zwischen ungleichartigen Molekülen ebenso groß wie jene zwischen gleichartigen Molekülen. Volumeneffekte und Mischungswärmen treten beim Zusammenmischen der Komponenten daher nicht auf, und die Komponenten sind in jedem Verhältnis ineinander löslich. Idealverhalten wird in der Praxis nur angenähert angetroffen, z. B. bei Mischungen von Stoffen mit isotopen Atomen, von optischen Antipoden, von Stereoisomeren, von Strukturisomeren und von Nachbarn in homologen Reihen.

Die Vorausberechnung des *Phasengleichgewichtes bei Dampf-Flüssigkeits-Mischphasen* erfolgt mit den in Tab. 1.4 angegebenen Gleichungen. Für ideale Gemische gilt das *Raoult'sche Gesetz*.

$$p_i = p_{0,i}(T) \cdot x_i \quad (1.69)$$

Der Partialdruck  $p_i$  einer Komponente  $i$  in der Dampfphase ist bei eingestelltem Phasengleichgewicht proportional ihrem Molanteil  $x_i$  in der Flüssigphase mit ihrem für die Gleichgewichtstemperatur berechneten Satttdampfdruck  $p_{0,i}$  als Proportionalitätsfaktor. Mit dem *Dalton'schen Gesetz*

$$p_i = y_i \cdot p \text{ und } p = \sum p_i \quad (1.70)$$

kann damit ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Flüssigphase  $x_i$  und der Zusammensetzung der Dampfphase  $y_i$  formuliert werden.

$$y_i \cdot p = p_{0,i}(T) \cdot x_i \quad (1.71)$$

Tab. 1.4 Beziehungen zur Berechnung des Phasengleichgewichtes Gasphase-Flüssigphase.

	Flüssigphase-Gasphase		
	ideal-ideal	real-ideal	real-real <sup>d)</sup>
Partialdruck $p_i$ der Komponente $i$ in der Gasphase	$p_i = p_{0,i} \cdot x_i$ <sup>a)</sup>	$p_i = p_{0,i} \cdot x_i \cdot \gamma_{i,Raoult}$ <sup>a)</sup>	$p_i = p_{0,i}^* \cdot x_i \cdot \gamma_{i,Raoult}$ <sup>d)</sup>
Verteilungskoeffizient $K_i = \frac{y_i}{x_i}$	$K_i = \frac{p_{0,i}}{p}$	$K_i = \frac{p_{0,i}}{p} \cdot \gamma_i$	$K_i = \frac{p_{0,i}^*}{p} \cdot \gamma_i$
Relative Flüchtigkeit (Trennfaktor) $\alpha_{ij}$	$\alpha_{ij} = \frac{p_{0,i}}{p_{0,j}}$	$\alpha_{ij} = \frac{p_{0,i} \cdot \gamma_i}{p_{0,j} \cdot \gamma_j}$	$\alpha_{ij} = \frac{p_{0,i}^* \cdot \gamma_i}{p_{0,j}^* \cdot \gamma_j}$
Partialdruck $p_i$ der Komponente $i$ <sup>b)</sup> in der Gasphase bei verdünnten Lösungen ( $x_i \ll 1$ )	$p_i = H_i \cdot x_i$ <sup>c)</sup>	$p_i = H_i \cdot x_i \cdot \gamma_{i,Henry}$ <sup>c)</sup>	$p_i = H_i^* \cdot x_i \cdot \gamma_{i,Henry}$

- a) „Raoult’sches Gesetz“ bzw. „Erweitertes Raoult’sches Gesetz“ (in der Regel wird auf den Index „Raoult“ beim Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{i,Raoult}$  verzichtet, da Ansätze für den Aktivitätskoeffizienten in der weit überwiegenden Zahl für die Normierung nach Raoult parametrisiert sind).
- b) Die Komponente  $i$  kann hier auch überkritisch sein. In diesen Fällen kann der Reinstoffdampfdruck  $p_{0,i}$  nicht mehr angegeben werden.
- c) „Henry’sches Gesetz“ bzw. „Erweitertes Henry’sches Gesetz“ (falls die Komponente  $i$  unterkritisch ist, kann der Wert für die Henry-Konstante  $H_i$  bei Kenntnis des Grenzaktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  nach dem Raoult’schen Gesetz  $\gamma_{i,\infty,Raoult}$  ( $x_i \rightarrow 0$ ) berechnet werden. Es gilt:  $H_i = p_{0,i} \cdot \gamma_{i,\infty,Raoult}$ ).
- d) Um einen Ansatz basierend auf dem Raoult’schen Gesetz auch unter Prozessbedingungen zu verwenden, unter denen die Dampf/Gasphase kein ideales Verhalten mehr zeigt (bei mäßigen Drücken  $5 \text{ bar} < p < 15 \text{ bar}$ ), wird in der Fachliteratur oftmals die Einführung des druckkorrigierten Dampfdruckes  $p_{0,i}^*$  vorgeschlagen [1.1, 1.3]. Zur Berechnung der Druckkorrektur müssen die partiellen Molvolumina ( $\bar{V}_{g,i}(T, p, \bar{y})$  bzw.  $\bar{V}_{l,i}(T, p, \bar{x})$ ) der Komponente  $i$  in Dampf- und Flüssigphase in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung bekannt sein. Deren Berechnung, in der Regel unter Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung, ist relativ aufwendig. In der Praxis hat sich deshalb für mäßige Drücke eine pragmatische Vorgehensweise etabliert, bei der ganz auf die Druckkorrektur verzichtet wird. Es genügt hierbei eine Anpassung eines Modells zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  (z. B. NRTL (*Non Random Two Liquids*)) an experimentelle Daten zum gewünschten Druck, um den Druckeinfluss auf das Phasengleichgewicht gleichzeitig zum realen Verhalten der Flüssigphase mithilfe des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  zu berücksichtigen. Vorsicht ist dann allerdings bei der Extrapolation des Modells in Druckbereiche geboten, in denen keine experimentellen Daten zum Vergleich vorliegen. Bei hohen Drücken ( $p > 15 \text{ bar}$ ) und/oder bei tiefen Temperaturen und/oder bei nahe bzw. überkritischen Bedingungen wird zur Wiedergabe des Phasengleichgewichtes am besten eine thermische Zustandsgleichung verwendet (z. B. Peng-Robinson; Soave-Redlich-Kwong etc.), die sowohl das reale Verhalten der Dampf-/Gasphase als auch die reale Flüssigphase beschreiben kann. Zur Anwendung von thermischen Zustandsgleichungen stehen heutzutage leistungsfähige Software-Werkzeuge zur Verfügung, meist integriert in *Prozesssimulatoren* (z. B. PRO/II, ASPEN, HYSIS etc.). Von Handrechnungen ist aufgrund der komplexen mathematischen Zusammenhänge dringend abzuraten.

Weiterhin folgt für unser Beispiel einer Dreikomponentenmischung mithilfe der Gln. (1.69) und (1.70)

$$p = p_{0,B}(T) \cdot x_B + p_{0,T}(T) \cdot x_T + p_{0,X}(T) \cdot x_X \quad (1.72)$$

mit  $x_B, x_T, x_X$  als den Molanteilen von Benzol, Toluol und *o*-Xylol im gegebenen Flüssigkeitsgemisch und  $p_{0,B}, p_{0,T}$  und  $p_{0,X}$  als ihren Sattedampfdrücken bei Gemischsiedetemperatur.

Die Dampfdruckkurven der Gemischkomponenten müssen entweder gemäß Abb. 1.8 in grafischer Form oder in Gleichungsform, z. B. als *Antoine-Gleichung*, wie folgt vorgegeben sein:

$$\log_{10} \frac{p_{0,i}}{p^\ominus} = A_i - \frac{B_i}{\vartheta/^\circ\text{C} + C_i} \quad (1.73)$$

Die Antoine-Parameter  $A_i, B_i$  und  $C_i$  sind komponentenspezifisch und können der Literatur ([1.1, 1.5, 1.6]) entnommen werden, wobei streng auf die Formulierung des mathematischen Ansatzes zu achten ist (z. B.: Zehner- oder natürlicher Logarithmus, Referenzdruck  $p^\ominus$  in bar, mbar oder Torr, Temperatur in Kelvin oder Grad Celsius). Die Siedetemperatur  $\vartheta_S$  kann nicht analytisch berechnet werden<sup>12)</sup>. Die Bestimmung erfolgt auf Basis von Gl. (1.72) aber relativ einfach – entweder grafisch nach Abb. 1.8 oder komplett iterativ.

Die Siedetemperatur der Mischung bei gegebenem Arbeitsdruck muss zwischen der entsprechenden minimalen und maximalen Siedetemperatur der Reinkomponenten liegen. In diesem Temperaturintervall nehmen wir Siedetemperaturen  $\vartheta_I, \vartheta_{II}, \dots$  an, bestimmen mithilfe der Dampfdruckkurven die jeweils zugeordneten Sattedampfdrücke  $p_{0,B}, p_{0,T}$  und  $p_{0,X}$  und berechnen mit Gl. (1.72) die zugehörigen Gesamtdrücke  $p_I, p_{II}, \dots$ . In Abb. 1.8 erhalten wir mit den Koordinaten  $(p_I, \vartheta_I), (p_{II}, \vartheta_{II}), \dots$  eine Hilfslinie zur Bestimmung der Siedetemperatur  $\vartheta_S$ .

Für die gesuchte Zusammensetzung des im Gleichgewicht zur siedenden Flüssigphase befindlichen Dampfes ist Gl. (1.71) maßgebend. Es folgt durch Umformung:

$$y_i = \frac{p_{0,i}(\vartheta_S) \cdot x_i}{p} \quad (1.74)$$

Die so berechneten Molanteile  $y_i$  können nochmals überprüft werden, da sie sich zu eins summieren müssen.

12) Eine analytische Berechnung der Siedetemperatur ist nicht möglich, da beispielsweise unter Verwendung der Antoine-Dampfdruckgleichung folgende Beziehung nach der gesuchten Temperatur aufgelöst werden müsste.

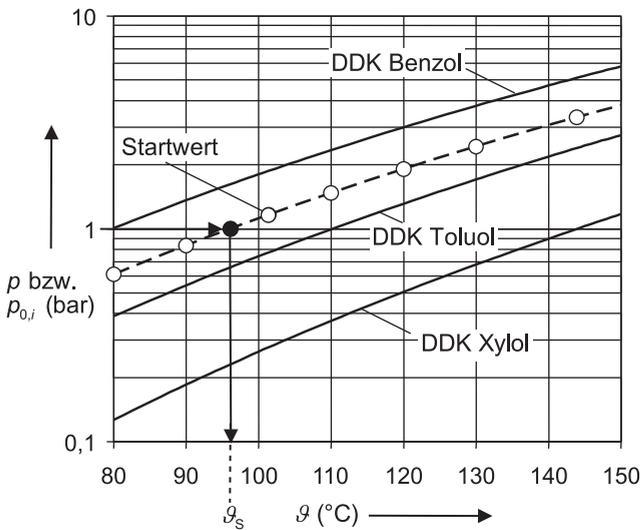
Aus den Gln. (1.72) und (1.73) folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= p - \sum p_{0,i}(\vartheta) \cdot x_i \\ &= p - \sum p^\ominus \cdot e^{A_i - \frac{B_i}{C_i + \vartheta}} \end{aligned}$$

**Lösungen und Zahlenwerte**

Gegebene Daten:

 Prozessdaten: Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemischs  $x_B = 0,4$  ( $\hat{=}$  40 mol-% Benzol),  $x_T = 0,5$  ( $\hat{=}$  50 mol-% Toluol),  $x_X = 0,1$  ( $\hat{=}$  10 mol-% *o*-Xylol, Druck  $p = 1$  bar.

 Stoffdaten: Dampfdruckkurven nach Abb. 1.8 bzw. mithilfe der Antoine-Dampfdruckgleichung (1.73) mit  $p^{\ominus} = 1$  mbar, Temperatur  $\vartheta$  in ( $^{\circ}$ C) und Parametern wie folgt [1.1]:  
 Benzol:  $A_B = 7,004\ 81$ ;  $B_B = 1196,760$ ;  $C_B = 219,161$ ;  
 Toluol:  $A_T = 7,075\ 81$ ;  $B_T = 1342,310$ ;  $C_T = 219,187$ ;  
*o*-Xylol:  $A_X = 7,163\ 14$ ;  $B_X = 1500,258$ ;  $C_X = 216,443$ .

**Abb. 1.8** Dampfdruckkurven von Benzol, Toluol und *o*-Xylol zur Bestimmung der Siedetemperatur  $\vartheta_s$  einer ternären Mischung.

- Dampfdruckkurven DDK der reinen Komponenten
- - - Hilfslinie zur Bestimmung der Siedetemperatur  $\vartheta_s$  der ternären Mischung
- Stützwerte nach Tab. 1.5
- gesuchtes Wertepaar ( $p, \vartheta_s$ )

 Die Gemischsiedetemperatur  $\vartheta_s$  zum Druck  $p$  lässt sich auf Basis von Gl. (1.72) mit dem beschriebenen Hilfslinienverfahren nach Abb. 1.8 bei einem Druck von

**Tab. 1.5** Zwischenergebnisse zur Berechnung der Siedetemperatur  $\vartheta_S$  nach dem in Abb. 1.8 angegebenen Verfahren.

Angenommene Siedetemperatur	Sattdampfdrücke zu $\vartheta$			Berechneter Gesamtdruck
	$\vartheta$ [°C]	$p_{0,B}$ [bar]	$p_{0,T}$ [bar]	
$79,7 \triangleq \vartheta_{0,B}$ (1 bar)	1,00	0,38	0,13	0,61
90	1,36	0,54	0,19	0,83
$101,4 \triangleq \vartheta_{S,Start}$	1,87	0,77	0,28	1,16
110	2,34	1,00	0,37	1,47
120	2,99	1,31	0,51	1,90
130	3,78	1,70	0,68	2,43
$143,9 \triangleq \vartheta_{0,X}$ (1 bar)	5,11	2,39	1,00	3,34
$96,1 \triangleq \vartheta_S$ (1 bar)	1,62	0,66	0,23	1,00

1 bar auf der Hilfslinie zu  $\vartheta_S = 96^\circ\text{C}$  ablesen. Die Zwischenwertepaare  $(p_I, \vartheta_I)$ ,  $(p_{II}, \vartheta_{II})$ , ... sind in der Tab. 1.5 zusammengefasst<sup>13)</sup>.

Die Richtigkeit von  $\vartheta_S$  kann mit Gl. (1.72) überprüft werden. Wir lesen hierzu die zu  $\vartheta_S$  gehörenden Sattdampfdrücke der Gemischkomponenten an ihren Dampfdruckkurven ab bzw. berechnen diese mithilfe der Antoine-Gleichung und setzen die Werte in Gl. (1.72) ein:

$$p = 0,4 \cdot 1,62 \text{ bar} + 0,5 \cdot 0,66 \text{ bar} + 0,1 \cdot 0,23 \text{ bar} = 1,00 \text{ bar}$$

Zusammensetzung der Dampfphase:

Aus Gl. (1.74) folgt für die Molanteile der Gemischkomponenten in der Dampfphase

$$y_B = \frac{p_{0,B} \cdot x_B}{p} = \frac{1,62 \text{ bar} \cdot 0,4}{1 \text{ bar}} = 0,65$$

$$y_T = \frac{p_{0,T} \cdot x_T}{p} = \frac{0,66 \text{ bar} \cdot 0,5}{1 \text{ bar}} = 0,33$$

$$y_X = \frac{p_{0,X} \cdot x_X}{p} = \frac{0,23 \text{ bar} \cdot 0,1}{1 \text{ bar}} = 0,02$$

Die Molanteile summieren sich erwartungsgemäß zu eins.

$$y_B + y_T + y_X = 0,65 + 0,33 + 0,02 = 1,00$$

13) Einen recht guten Startwert  $\vartheta_{S,Start}$  für die iterative Bestimmung der Gemischsiedetemperatur erhält man durch die mit den Molanteilen gewichteten Reinstoffsiedetemperaturen  $\vartheta_{0,i}$  bei einem Systemdruck gemäß  $\vartheta_{S,Start} = \vartheta_{0,B} \cdot x_B + \vartheta_{0,T} \cdot x_T + \vartheta_{0,X} \cdot x_X = 79,7^\circ\text{C} \cdot 0,4 + 110,2^\circ\text{C} \cdot 0,5 + 143,9^\circ\text{C} \cdot 0,1 = 101,4^\circ\text{C}$ , wobei die Reinstoffsiedetemperaturen nach der Antoine-Gleichung berechnet werden können.

**Aufgabe 1.7****Phasengleichgewicht Dampfphase-Flüssigphase für Mehrkomponentensysteme, verallgemeinertes Raoult'sches Gesetz**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Auf welchen Druck muss eine binäre Mischung aus Ethanol und Wasser mit 60 mol-% Ethanol und 40 mol-% Wasser entspannt werden, damit sie bei einer Temperatur von 40 °C siedet? Die binäre Mischung soll zunächst ideal und dann als reales Gemisch betrachtet werden.

**Grundlagen und Lösungshinweise****Berechnung eines (isothermen)  $p, x, y$ -Diagramms**

Das Raoult'sche Gesetz zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts nach Gl. (1.69) gilt in dieser einfachen Form nur für Gemische, die sich ideal verhalten. Technisch interessante Mischungen verhalten sich leider selten ideal, d. h., die Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Molekülen unterscheiden sich erheblich von den Wechselwirkungen zwischen Molekülen der gleichen Spezies. Um das *Phasengleichgewicht realer Mischungen* beschreiben zu können, muss das Raoult'sche Gesetz um einen Korrekturfaktor, den sog. *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i$ , ergänzt werden. Damit geht Gl. (1.69) in das *verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz* über.

$$p_i = p_{0,i} \cdot x_i \cdot \gamma_i = p_{0,i} \cdot a_i \quad (1.75)$$

mit

$$\gamma_i = \gamma_i(T, \bar{x}) \quad (1.76)$$

Der Gesamtdruck  $p$  berechnet sich dann in bekannter Weise mit dem Dalton'schen Gesetz (Gl. (1.14)) als Summe der Partialdrücke  $p_i$ .

$$p = \sum_i p_i = \sum_i p_{0,i}(T) \cdot x_i \cdot \gamma_i(T, \bar{x}) \quad (1.77)$$

Gleichung (1.75) besagt, dass der Partialdruck der Komponente  $i$  in der Dampfphase über der siedenden Flüssigkeit sich um den Faktor  $\gamma_i$  von dem Wert unterscheidet, den man für ideale Mischungen erwartet. Fasst man das Produkt aus Molanteil  $x_i$  und Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  zur sog. Aktivität  $a_i$  zusammen, so entspricht die Aktivität  $a_i$  dem thermodynamisch wirksamen Molanteil. Die Aktivität, d. h. der wirksame Molanteil, kann sowohl größer als auch kleiner als der stofflich vorliegende Molanteil  $x_i$  sein, je nachdem ob der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  Werte größer oder kleiner eins annimmt. Systeme mit Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  größer eins zeigen zwischen ungleichartigen Molekülen schwächere anziehende Wechselwirkungen als zwischen gleichartigen Molekülen. Man spricht deshalb

von Mischungen mit Unteranziehung. In diesen Fällen ist der Partialdruck der Komponente  $i$  über der siedenden Lösung größer als nach idealem Phasengleichgewicht zu erwarten. Systeme mit Überanziehung verhalten sich umgekehrt.

In der Literatur sind zahlreiche empirische und semiempirische Modelle zur Korrelation des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur zu finden (z. B. [1.5], Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC)<sup>14)</sup>.

Allen Modellen gemeinsam ist, dass sie stoffspezifische, bei moderneren Modellen unter Umständen auch molekülgruppenspezifische, *Wechselwirkungsparameter* benötigen, um den Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Diese Wechselwirkungsparameter müssen zuvor an experimentelle Daten angepasst werden und liegen heutzutage für eine Vielzahl von Stoffgemischen bzw. Molekülgruppen in elektronischen Datenbanken oder der Literatur vor. Damit ist es möglich, das Phasengleichgewicht auch unter Randbedingungen vorherzusagen, zu denen keine experimentellen Daten vorliegen. Zudem können modernere Modelle dazu genutzt werden, auf Basis von Phasengleichgewichtsdaten binärer Stoffgemische das Phasengleichgewicht von Multikomponentensystemen mit technischer ausreichender Genauigkeit vorherzusagen. Dies reduziert den experimentellen Aufwand zur Beschaffung von Phasengleichgewichtsdaten in dramatischer Weise.

Eines der gebräuchlichsten Modelle ist das *NRTL-Modell (Non Random Two Liquids)* von Renon und Prausnitz [1.5, 1.7, 1.8], das hier exemplarisch dargestellt werden soll. Einer der wesentlichen Vorteile des NRTL-Modells ist seine Fähigkeit zur Beschreibung stark realer Systeme, z. B. von Mischungen, die einen Phasenerfall der flüssigen Phase in zwei koexistierende Flüssigphasen zeigen, wie dies beispielsweise bei einer Vielzahl von wässrig-organischen Mischungen auftritt (z. B. Wasser-Benzol).

Da das NRTL-Modell auch zur *Beschreibung von Multikomponentensystemen* geeignet ist, stellt sich der mathematische Zusammenhang zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  einer Mischung aus  $n$  Komponenten recht kompliziert dar.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} \cdot x_l} + \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_{l=1}^n G_{lj} \cdot x_l} \cdot \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^n \tau_{rj} \cdot G_{rj} \cdot x_r}{\sum_{l=1}^n G_{lj} \cdot x_l} \right) \right\} \quad (1.78)$$

14) Die Modelle zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten werden in der Literatur oftmals  $\bar{g}^E$ -Ansätze genannt, da der Aktivitätskoeffizient über thermodynamische Beziehungen aus der mittleren molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie ( $\hat{=}$  mittlere molare Gibbs'sche Mischungsenthalpie  $\bar{g}_M$ ) berechnet werden kann. In der Literatur

werden dazu Ansätze für  $\bar{g}^E$  vorgeschlagen, die dann durch Differenzieren nach der Molzahl  $n_i$  der interessierenden Komponente  $i$  in den Aktivitätskoeffizienten umgerechnet werden können:

$$\bar{R} \cdot T \cdot \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(n \cdot \bar{g}^E)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j \neq n_i}$$

Die binären Parameter  $\tau_{ij}$  werden in der Regel über einen Potenzansatz temperaturabhängig dargestellt. Im einfachsten Fall eines einparametrischen Ansatzes ergibt sich:

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{R \cdot T} \quad \text{mit } \tau_{ii} = 0 \quad \text{und } \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (1.79)$$

Dabei stellen die  $A_{ij}$  die Wechselwirkungsparameter dar, die für jedes binäre Komponentenpaar der  $n$ -Komponentenmischung der Literatur oder Datenbanken entnommen werden müssen. Die Parameter  $G_{ij}$  berechnen sich wie folgt:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad \text{mit } G_{ii} = 1, G_{ij} \neq G_{ji} \quad \text{und } \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (1.80)$$

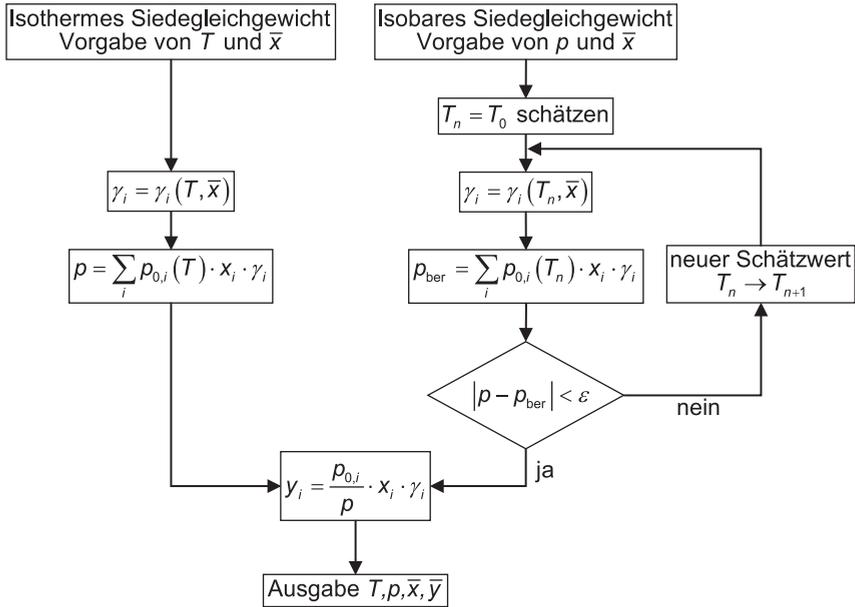
Insgesamt werden demnach pro Binärsystem mindestens drei Wechselwirkungsparameter ( $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$  und  $\alpha_{ij}$ ) benötigt. Führt man in Gl. (1.79) zusätzliche Potenzglieder ein, so erhöht sich die Anzahl der benötigten Parameter um je zwei<sup>15)</sup>.

Die Berechnung eines isothermen Phasengleichgewichtes ist direkt analytisch möglich und erfordert kein iteratives Vorgehen, wie dies Abb. 1.9 zeigt.

### Berechnung eines (isobaren) $T, x, y$ -Diagramms

Im Vergleich zur vorangehend beschriebenen Berechnung eines isothermen Phasengleichgewichtes (Vorgabe der Temperatur und der Zusammensetzung der flüssigen Phase und Ermittlung des Siededruckes) ist die Berechnung eines isobaren Phasengleichgewichtes (Vorgabe des Siededruckes und der Zusammensetzung der flüssigen Phase und Ermittlung der Siedetemperatur) im Allgemeinen nur iterativ möglich (vgl. auch Aufgabe 1.6). Der Grund liegt darin, dass die Gl. (1.77) zur Berechnung des Gesamtdruckes nicht explizit nach der Temperatur aufgelöst werden kann, da sowohl die Dampfdrücke der reinen Komponenten  $p_{0,i}$  als auch die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in komplizierter Weise temperaturabhängig sind. Zur Lösung des Problems bietet sich ein iteratives Vorgehen an, das in Abb. 1.9 erläutert wird. Falls die Berechnung des Phasengleichgewichtes mithilfe des Tabellenkalkulationsprogramms EXCEL erfolgt, so kann die iterative Bestimmung der Siedetemperatur in einfacher Weise mit dem im Programmumfang enthaltenen numerischen Werkzeug SOLVER erfolgen [1.9]. In beiden Fällen wird die zu bestimmende Temperatur so lange verändert, bis der in der Aufgabenstellung geforderte (spezifizierte) Druck  $p$  mit dem nach Gl. (1.77) berechneten Druck  $p_{\text{ber}}$  im Rahmen einer definierten Toleranzgrenze  $\varepsilon$  übereinstimmt.

15) Mit steigender Anzahl an Wechselwirkungsparametern, die an experimentelle Daten angepasst werden, erhöht sich in der Regel die Wiedergabegenauigkeit der Daten. Die Extrapolationsfähigkeit des Modells in Temperaturbereiche, in denen keine experimentellen Daten vorliegen, leidet darunter jedoch in der Regel empfindlich, sodass bei unzureichender Datenlage Modelle mit weniger Parametern oftmals bessere Extrapolationen liefern.



**Abb. 1.9** Ablaufplan zur Berechnung eines isothermen (links) bzw. eines isobaren (rechts) Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei Vorgabe der Temperatur  $T$  bzw. des Drucks  $p$  und der Zusammensetzung  $\bar{x}$  der Flüssigphase.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Stoffsystem Ethanol (1)-Wasser (2),

Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung:

$x_1 = 0,6$  ( $\hat{=}$  60 mol-% Ethanol),

$x_2 = 0,4$  ( $\hat{=}$  40 mol-% Wasser),

Systemtemperatur:  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ .

Stoffdaten: Dampfdruckberechnung mit der Antoine<sup>16)</sup>-Dampfdruckgleichung  $\log_{10}(p_{0,i}/p^\ominus) = A_i - B_i/(C_i + \vartheta/^\circ\text{C})$  mit  $p^\ominus = 1$  Torr, Temperatur  $\vartheta$  in  $^\circ\text{C}$  und Parametern wie folgt [1.1] bzw. [1.5]:

Ethanol (1):  $A_1 = 8,112\ 20$ ;  $B_1 = 1592,864$ ;  $C_1 = 226,184$ ;

Wasser (2):  $A_2 = 8,071\ 31$ ;  $B_2 = 1730,630$ ;  $C_2 = 233,426$ ;

NRTL-Wechselwirkungsparameter:

$A_{12} = -645,3137$  kcal/kmol;  $A_{21} = 1447,1587$  kcal/kmol;

$\alpha_{12} = 0,1106$  [1.5].

16) Liegen die Antoine-Parameter in einer Form vor, die eine Berechnung des Dampfdruckes in Torr erlaubt, so kann die Gleichung unmittelbar zur Berechnung des Dampfdruckes in mbar umgestellt werden, indem man zum Parameter  $A_i$  (Torr) den Wert  $0,124\ 90 = \log_{10}(1013,25/760)$  addiert.  $A_i$  (mbar) =  $A_i$  (Torr) +  $0,124\ 90$ . Die Parameter  $B_i$  und  $C_i$  bleiben unverändert.

Für binäre Gemische vereinfachen sich die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (vgl. Gl. (1.78)) erheblich.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left\{ \tau_{21} \cdot \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right\} \quad (1.81)$$

bzw.

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left\{ \tau_{12} \cdot \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right\} \quad (1.82)$$

Für  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $G_{12}$  und  $G_{21}$  folgt:

$$\tau_{12} = \frac{A_{12}}{R \cdot T} = \frac{-645,3137 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}}{8,31447 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot (273,15 + 40)\text{K}} \cdot 4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} = -1,0377$$

$$\tau_{21} = \frac{A_{21}}{R \cdot T} = 2,3270$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12}) = \exp(-0,1106 \cdot (-1,0377)) = 1,1216$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{21}) = \exp(-0,1106 \cdot 2,3270) = 0,77308$$

Damit ergibt sich für die gesuchten Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bei einer Temperatur von  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$  und einem Ethanolmolanteil in der Flüssigphase von  $x_1 = 0,6$  mol/mol bzw. einem Wassermolanteil  $x_2 = 0,4$  mol/mol:

$$\ln \gamma_1 = 0,10742 \text{ bzw. } \gamma_1 = 1,1134 \text{ und}$$

$$\ln \gamma_2 = 0,37519 \text{ bzw. } \gamma_2 = 1,4553$$

Mit Kenntnis der Satteldampfdrücke der Reinstoffe bei  $\vartheta = 40^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} p_{0,1}(\vartheta) &= p^\ominus \cdot 10^{\left(A_1 - \frac{B_1}{C_1 + \vartheta/^\circ\text{C}}\right)} \\ &= 1 \text{ Torr} \cdot 10^{\left(8,11220 - \frac{1592,864}{226,184 + 40^\circ\text{C}/^\circ\text{C}}\right)} \\ &= 134,3 \text{ Torr} \cdot \frac{1013,25 \text{ mbar}}{760 \text{ Torr}} = 179,1 \text{ mbar} \end{aligned}$$

$p_{0,2}(\vartheta) = 55,2$  Torr = 73,6 mbar kann nun der Siededruck  $p$  wie folgt berechnet werden:

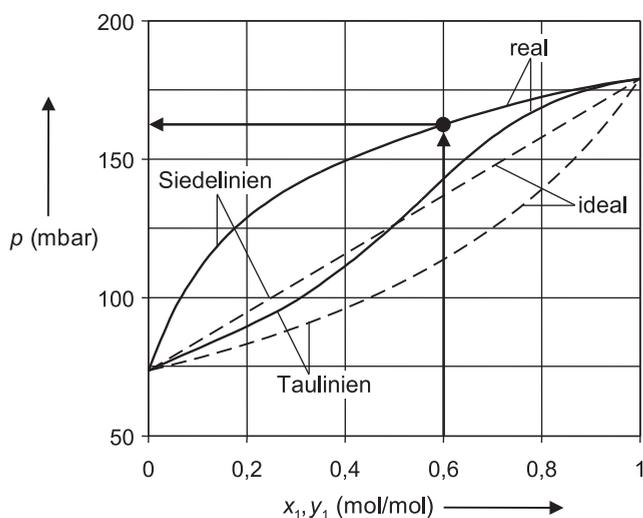
$$p = 179,1 \text{ mbar} \cdot 0,6 \cdot 1,1134 + 73,6 \text{ mbar} \cdot 0,4 \cdot 1,4553 = 162,5 \text{ mbar}$$

Für ideale Gemische gilt  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ . Damit ergibt sich für die Annahme eines idealen Verhaltens der Mischung für den Siededruck  $p_{\text{ideal}}$  ein um 16 % niedriger Wert:

$$\begin{aligned} p_{\text{ideal}} &= p_{0,1} \cdot x_1 \cdot 1 + p_{0,2} \cdot x_2 \cdot 1 \\ &= 179,1 \text{ mbar} \cdot 0,6 \cdot 1 + 73,6 \text{ mbar} \cdot 0,4 \cdot 1 = 136,9 \text{ mbar} \end{aligned}$$

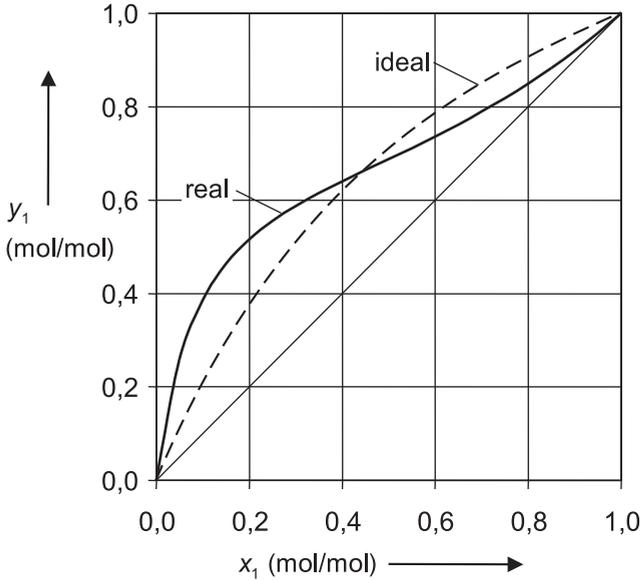
Da die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Werte größer eins aufweisen, handelt es sich beim binären System Ethanol (1)-Wasser (2) um eine Mischung mit Unteranziehung, d. h., die Komponenten bauen in der Dampfphase über einer siedenden Flüssigkeit einen höheren Partialdruck auf, als man dies für ein ideales Gemisch erwarten würde.

Die Abb. 1.10 und 1.11 zeigen komplette *Siede-* bzw. *Gleichgewichtsdiagramme* für das binäre System Ethanol (1)-Wasser (2) bei 40 °C. Man erkennt deutliche Abweichungen zwischen dem realen, mit dem NRTL-Modell berechneten Phasengleichgewicht und den Verhältnissen bei Annahme eines idealen Systems. Erwartungsgemäß ergibt sich im Fall des idealen Systems für die Siedelinie ein linearer Verlauf in Abhängigkeit des Molenbruchs der flüssigen Phase (vgl. Abb. 1.10). Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 1.6 enthalten.



**Abb. 1.10** Bestimmung des Siededrucks einer binären Mischung anhand eines isothermen Siedediagramms für das System Ethanol (1)-Wasser (2) berechnet mit dem NRTL-Modell bzw. als ideales Gemisch bei 40 °C.

- NRTL-Modell (real)
- ideales Phasengleichgewicht (ideal)
- gesuchtes Wertepaar ( $x_1, p$ )
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von Ethanol (1) in der flüssigen Phase
- $y_1$  (mol/mol) Molanteil von Ethanol (1) in der dampfförmigen Phase
- $p$  (mbar) Druck



**Abb. 1.11** Isothermes Gleichgewichtsdiagramm für das System Ethanol (1)-Wasser (2) berechnet mit dem NRTL-Modell bzw. als ideales Gemisch bei 40 °C.

— NRTL-Modell (real)

--- ideales Phasengleichgewicht (ideal)

$x_1$  (mol/mol) Molanteil von Ethanol (1) in der flüssigen Phase

$y_1$  (mol/mol) Molanteil von Ethanol (1) in der dampfförmigen Phase

**Tab. 1.6** Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht für das System Ethanol (1)-Wasser (2) bei  $\vartheta = 40\text{ °C}$  berechnet mit dem NRTL-Ansatz für die Aktivitätskoeffizienten bzw. unter Annahme eines idealen Phasengleichgewichtes.

$x_1$ (-)	$y_1$ (-)	$y_2$ (-)	$P$ (mbar)	$y_1$ (-)	$P_{\text{ideal}}$ (mbar)	$y_{1,\text{ideal}}$ (-)
0,00	3,200	1,000	74	0,000	74	0,000
0,10	2,360	1,016	110	0,386	84	0,213
0,20	1,857	1,059	129	0,516	95	0,378
0,30	1,541	1,127	141	0,588	105	0,511
0,40	1,336	1,216	149	0,641	116	0,619
0,50	1,202	1,326	156	0,688	126	0,709
0,60	1,113	1,455	162	0,736	137	0,785
0,70	1,057	1,603	168	0,789	147	0,850
0,80	1,023	1,767	173	0,849	158	0,907
0,90	1,005	1,948	176	0,919	169	0,956
1,00	1,000	2,141	179	1,000	179	1,000

**Aufgabe 1.8****Phasengleichgewicht Gasphase-Flüssigphase, Gaslöslichkeit, Henry'sches Gesetz**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Der *Bunsen'sche Absorptionskoeffizient* für das System Schwefelwasserstoff-Wasser beträgt bei 20 °C  $2,549 \text{ bar}^{-1}$ . Man berechne

- den *Ostwald'schen Absorptionskoeffizienten* und die *Henry-Konstante*, wenn man von einer Lösung mit 3,5 Massen-% Schwefelwasserstoff ausgeht,
- den Partialdruck und Molanteil des Schwefelwasserstoffs in der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Gasphase,
- die Phasengleichgewichtszusammenhänge („*Sorptionsisothermen*“) für Molanteile sowie Mol- und Massenbeladungen für einen Arbeitsdruck von 50 bar und Luft als Inertgas mit vernachlässigter Löslichkeit in Wasser.

**Grundlagen und Lösungshinweise**

Bei der selektiven *Absorption* wird eine Gaskomponente  $i$  (*Absorptiv*  $i$ ) aus einem Gasgemisch mithilfe eines Lösungsmittels (*Absorbens*, *Waschmittel*, *Lösungsmittel*) teilweise herausgelöst bzw. ausgewaschen (siehe [1.1] und Kapitel 3). Das Lösungsmittel nimmt dabei im Grenzfall bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes zwischen Lösung und Gasphase das Absorptiv  $i$  auf. Das Phasengleichgewicht Gasphase-Flüssigphase, das sog. „*Sorptionsgleichgewicht*“, die Grenzgaslöslichkeit, wird für ideale verdünnte Lösungen durch das *Henry'sche Gesetz* beschrieben.

Für konstante Temperatur ist danach der Partialdruck  $p_i$  der Gaskomponente  $i$  über der ideal verdünnten Lösung proportional zu ihrem Molanteil in der Lösung  $x_i$ . Proportionalitätsfaktor ist die im Wesentlichen von der Temperatur, bei Drücken über 10 bar in geringem Maße auch vom Druck, abhängige, stoffspezifische *Henry-Konstante*  $H_i$ . Die Gaskomponente ist dabei nur physikalisch gelöst, d. h., sie wird nicht durch eine chemische Reaktion in eine weniger flüchtige Komponente umgewandelt:

$$p_i = H_i(T) \cdot x_i \quad (1.83)$$

Das *Henry'sche Gesetz* entspricht von seinem formalen Aufbau dem Raoult'schen Gesetz (vgl. Gl. (1.69)), wobei der Reinstoff-Sattdampfdruck  $p_{0,i}$  durch die Henry-Konstante  $H_i$  ersetzt wurde. Demzufolge kann das Henry'sche Gesetz auch zur Beschreibung der Gaslöslichkeit von überkritischen Gasen verwendet werden, für die der Reinstoff-Sattdampfdruck nicht mehr anzugeben ist (z. B. Sauerstofflöslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur). Das Henry'sche Gesetz in seiner einfachen Form nach Gl. (1.83) gilt nur für verdünnte Lösungen bis ca. 5 mol-% in technisch ausreichender Genauigkeit. Bei höheren Konzentrationen muss die Gleichung ähnlich wie beim Raoult'schen Gesetz (vgl. Gln. (1.75) und (1.76)) mit einem konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{i,\text{Henry}}$  korrigiert werden.

Die Gaslöslichkeit steigt im Allgemeinen mit sinkender Arbeitstemperatur und steigendem Arbeitsdruck. Werden mehrere Gase im gleichen Lösungsmittel gelöst, so nimmt ihre Löslichkeit in der Regel mit steigender Siedetemperatur des entsprechenden Gases zu.

Im Unterschied zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von siedenden Flüssigkeiten (vgl. Aufgaben 1.6 und 1.7), bei dem die Dampfphase als tauender, gesättigter Dampf vorliegt, in dem alle Komponenten kondensierbar sind, besteht bei dem hier behandelten Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht die Gasphase aus der absorbierbaren Übergangskomponente  $i$  (Absorptiv) und einem unter Prozessbedingungen nicht kondensier- bzw. absorbierbaren Inertgas, dem sog. Trägergas. Die Gasphase liegt im Absorptionsgleichgewicht demnach nicht als tauender Dampf, sondern als mit Absorptiv gesättigtes Inertgas vor.

Neben der Henry-Konstante  $H_i$  als Maß für die Aufnahmefähigkeit einer Flüssigkeit für in ihr zu lösendes Gas findet man in Tabellenwerken neben einer Vielzahl weiterer Größen<sup>17)</sup> [1.10] oftmals noch den *Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten*  $\alpha_{\text{Bu},i}$  und den *Ostwald'schen Absorptionskoeffizienten*  $\alpha_{\text{Os},i}$ .

Für die Umrechnung zwischen Henry-Konstante  $H_i$  und den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{Bu},i}$  bzw.  $\alpha_{\text{Os},i}$  gilt

$$\alpha_{\text{Bu},i} = \frac{1}{H_i} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol} = \alpha_{\text{Os},i} \cdot \frac{22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{\bar{R} \cdot T} \quad (1.84)$$

wenn man  $\alpha_{\text{Bu},i}$  in  $\text{bar}^{-1}$  einsetzt [1.1].

$\bar{R}$  ist dabei die universelle Gaskonstante,  $\rho$  ist die Dichte und  $M$  die mittlere Molmasse der Lösung.

Zur grafischen Darstellung des Phasengleichgewichtes Gasphase-Flüssigphase (Gaslöslichkeit bzw. Absorptionsgleichgewicht) werden neben dem Partialdruckdiagramm  $p_i(x_i)$  auch die Gleichgewichtsdigramme in der Form  $y_i(x_i)$ ,  $Y_i(X_i)$  und  $Y_{m,i}(X_{m,i})$  benutzt. Es sind dabei:

- $x_i, y_i$       (–) Molanteile des Absorptivs  $i$  in der Lösung beziehungsweise in der Gasphase,
- $X_i, Y_i$       (–) Molbeladungen des Lösungsmittels bzw. des bezüglich der Absorption inerten Trägergases mit Absorptiv in (kmol  $i$ /kmol reines Lösungsmittel) bzw. (kmol  $i$ /kmol inertes Trägergas),
- $X_{m,i}, Y_{m,i}$       (–) Massenbeladungen des Lösungsmittels bzw. des bezüglich der Absorption inerten Trägergases mit Absorptiv in (kg  $i$ /kg reines Lösungsmittel) bzw. (kg  $i$ /kg inertes Trägergas).

17) Die Vielzahl der in der Literatur zu findenden Absorptionsmaße ist in den unterschiedlichen Messtechniken zur Quantifizierung der Gaslöslichkeit begründet. So gibt beispielsweise der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\text{Bu},i}$  [ $\text{bar}^{-1}$ ] an, wie viel Normkubikmeter Gas der Komponente  $i$  in 1  $\text{m}^3$  des Lösungsmittels gelöst werden können, wenn der Partialdruck des Gases 1,013 bar beträgt.

Molbeladungen und Massenbeladungen sind dann als Konzentrationsmaße zweckmäßig, wenn das Lösungsmittel nur auf das Absorptiv  $i$  anspricht, der Mengen- bzw. Massenstrom des Restgasgemisches, des inerten Trägergasstromes, während der Absorption also konstant bleibt, und wenn keine Lösungsmittelverluste durch Verdunstung in den Gasstrom auftreten, der Mengen- bzw. Massenstrom des reinen Lösungsmittels also ebenfalls gleich bleibt.

Aus Gl. (1.83) folgt mit dem Dalton'schen Gesetz für die Abhängigkeit  $y_i = y_i(x_i)$  bei eingestelltem Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht:

$$y_i = \frac{H_i}{p} \cdot x_i \quad (1.85)$$

mit  $p$  als dem Arbeits- oder Gesamtdruck und  $y_i \cdot p$  als dem Partialdruck  $p_i$ . Mit den Beziehungen zur Umrechnung von Konzentrationsmaßen der Tab. 1.2 folgen für die Gleichgewichtszusammenhänge  $Y_i(X_i)$  und  $Y_{m,i}(X_{m,i})$  aus Gl. (1.85):

$$\frac{Y_i}{1 + Y_i} = \frac{H_i}{p} \cdot \frac{X_i}{1 + X_i} \quad \text{bzw.} \quad Y_i = \frac{X_i}{\frac{p}{H_i} + X_i \cdot \left(\frac{p}{H_i} - 1\right)} \quad (1.86)$$

und

$$Y_{m,i} = \frac{X_{m,i}}{\frac{p}{H_i} \cdot \frac{M_G}{M_L} + X_{m,i} \cdot \frac{M_G}{M_i} \cdot \left(\frac{p}{H_i} - 1\right)} \quad (1.87)$$

In Gl. (1.87) sind  $M_G$ ,  $M_L$  und  $M_i$  die Molmassen des inerten Trägergases G, des reinen Lösungsmittels L und des Absorptivs i.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Stoffsystem: Schwefelwasserstoff (i)-Wasser (L)-Luft (G),  
 Arbeitstemperatur:  $\vartheta = 20^\circ\text{C} \hat{=} 293,15\text{ K}$ ,  
 Arbeitsdruck:  $p = 50\text{ bar}$ ,  
 Massenanteil des Schwefelwasserstoffs in der Lösung:  $w_{i,L} = 0,035$   
 ( $\hat{=} 3,5\text{ Massen-\%}$ ).

Stoffdaten: Dichte der 3,5 massen-%igen Lösung:  $\rho \approx \rho_L = 998\text{ kg/m}^3$ ,  
 Bunsen'scher Absorptionskoeffizient:  $\alpha_{\text{Bu},i} = 2,50\text{ bar}^{-1}$ ,  
 Molmasse Wasser:  $M_L = 18\text{ kg/kmol}$ ,  
 Molmasse Schwefelwasserstoff:  $M_i = 34\text{ kg/kmol}$ ,  
 Molmasse Luft:  $M_G = 29\text{ kg/kmol}$ .

**Ostwald'scher Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\text{Os},i}$  und Henry-Konstante  $H_i$** 

Für die Umrechnung der Absorptionskoeffizienten gilt Gl. (1.84). Hiermit ist

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Os},i} &= \frac{\alpha_{\text{Bu},i} \cdot \bar{R} \cdot T}{22,4} = \frac{2,5 \frac{1}{\text{bar}} \cdot 8,31447 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 293,15 \text{ K}}{22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} \\ &= 272 \frac{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}{10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3} \\ &= 2,72\end{aligned}$$

Der Molanteil  $x_i$  des Schwefelwasserstoffs in der 3,5 massen-%igen Lösung ist nach Tab. 1.2:

$$x_i = \frac{\frac{w_{i,L}}{M_i}}{\frac{w_{i,L}}{M_i} + \frac{w_{L,L}}{M_L}} = \frac{\frac{0,035 \text{ kmol}}{34 \text{ kg}}}{\left(\frac{0,035}{34} + \frac{1-0,035}{18}\right) \frac{\text{kmol}}{\text{kg}}} = 0,01884$$

mit  $w_{L,L} = 1 - w_i$  als dem Massenanteil des Wassers (L) in der Lösung.

Die mittlere Molmasse  $M$  wird ebenfalls nach Tab. 1.2 für die Lösung zu

$$\begin{aligned}M &= x_i \cdot M_i + (1 - x_i) \cdot M_L \\ &= 0,01884 \cdot 34 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} + (1 - 0,01884) \cdot 18 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 18,30 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\end{aligned}$$

berechnet. Für die Henry-Konstante  $H_i$  folgt dann aus Gl. (1.84):

$$H_i = \frac{\rho \cdot 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}}{M \cdot \alpha_{\text{Bu},i}} = \frac{998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}}{18,30 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot 2,50 \frac{1}{\text{bar}}} = 489 \text{ bar}$$

**Gleichgewichtspartialdruck und Molanteil von Schwefelwasserstoff in der Gasphase**

Der Partialdruck  $p_i$  des Schwefelwasserstoffs<sup>18)</sup> in der im Gleichgewicht mit der Lösung stehenden Gasphase ergibt sich direkt aus dem Henry'schen Gesetz ge-

18) Überschreitet der errechnete Partialdruck des Schwefelwasserstoffs den Reinstoff-Sattdampfdruck bei Arbeitstemperatur, so liegt der Schwefelwasserstoff nicht mehr vollständig in gelöster Form vor, sondern bildet zusätzlich eine zweite, schwefelwasserstoffreiche flüssige Phase, die auf der gesättigten wässrigen Phase aufschwimmt. Für eine Temperatur von  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  ergibt sich ein Sattdampfdruck von Schwefelwasserstoff  $p_{0,i}(20^\circ\text{C}) = 17,4 \text{ bar}$ . Damit kann der Sättigungsmolgehalt  $x_{i,\text{sat}}$  in der wässrigen Phase wie folgt abgeschätzt

werden:

$$p_i = p_{0,i}(20^\circ\text{C}) = H_i \cdot x_{i,\text{sat}}(20^\circ\text{C})$$

und damit

$$\begin{aligned}x_{i,\text{sat}}(20^\circ\text{C}) &= \frac{p_{0,i}}{H_i} = \frac{17,4 \text{ bar}}{489 \text{ bar}} \\ &= 0,03558\end{aligned}$$

Für den Sättigungsmassegehalt der wässrigen Lösung ergibt sich durch Umrechnung ein Wert von  $w_{i,\text{sat}}(20^\circ\text{C}) = 0,0651 \text{ Massen-\%}$  [1.11].

mäß Gl. (1.83):

$$p_i = H_i \cdot x_i = 489 \text{ bar} \cdot 0,01884 = 9,213 \text{ bar}$$

Der Molanteil von Schwefeldioxid in der Gasphase errechnet sich mithilfe des Dalton'schen Gesetzes:

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{9,213 \text{ bar}}{50 \text{ bar}} = 0,1843$$

**Phasengleichgewichtszusammenhänge  $y_i(x_i)$ ,  $Y_i(X_i)$ ,  $Y_{m,i}(X_{m,i})$**

Mit den Gln. (1.83), (1.85)–(1.87) folgt für die Beschreibung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts für das System Schwefelwasserstoff-Wasser-Luft bei einer Temperatur von 20 °C und einem Arbeitsdruck von 50 bar:

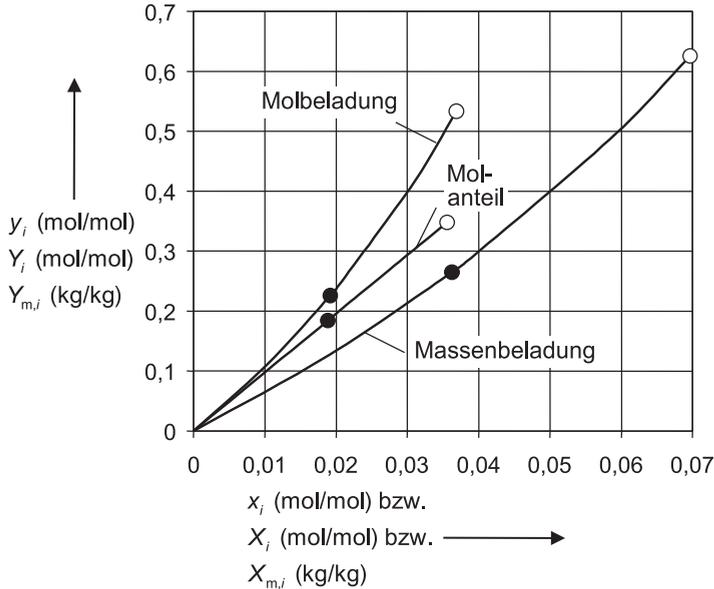
$$\begin{aligned} p_i &= H_i \cdot x_i = 489 \text{ bar} \cdot x_i, \\ y_i &= \frac{p_i}{p} = \frac{H_i}{p} \cdot x_i = \frac{489 \text{ bar}}{50 \text{ bar}} \cdot x_i = 9,78 \cdot x_i \\ Y_i &= \frac{X_i}{\frac{p}{H_i} + X_i \cdot \left(\frac{p}{H_i} - 1\right)} = \frac{X_i}{\frac{50 \text{ bar}}{489 \text{ bar}} + X_i \cdot \left(\frac{50 \text{ bar}}{489 \text{ bar}} - 1\right)} \\ &= \frac{X_i}{0,102 - 0,898 \cdot X_i} \end{aligned}$$

Während die Sorptionsisothermen für Partialdruck und Molanteile Geraden mit der Steigung 489 bzw. 9,78 darstellen, ist die Sorptionsisotherme für Molbeladungen eine gekrümmte Kurve, deren Verlauf punktweise für angenommene  $X_i$ - und hierzu berechnete  $Y_i$ -Werte festgelegt werden muss. Gleiches gilt für die mit Massenbeladungen formulierte Sorptionsisotherme:

$$\begin{aligned} Y_{m,i} &= \frac{X_{m,i}}{\frac{p}{H_i} \cdot \frac{M_G}{M_L} + X_{m,i} \cdot \frac{M_G}{M_i} \cdot \left(\frac{p}{H_i} - 1\right)} \\ &= \frac{X_{m,i}}{\frac{50 \text{ bar}}{489 \text{ bar}} \cdot \frac{29 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{18 \text{ kmol} \cdot \text{kg}} + X_{m,i} \cdot \frac{29 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{34 \text{ kmol} \cdot \text{kg}} \cdot \left(1 - \frac{50 \text{ bar}}{489 \text{ bar}}\right)} \\ &= \frac{X_{m,i}}{0,165 - 0,766 \cdot X_{m,i}} \end{aligned}$$

Abbildung 1.12 zeigt die Verläufe der drei oben diskutierten Sorptionsisothermen bis zur Sättigungsgrenze (Symbol O) von Schwefelwasserstoff in Wasser bei einer Temperatur von 20 °C und einem Gesamtdruck von 50 bar. Deutlich ist der gekrümmte Verlauf der Sorptionsisothermen – formuliert in Mol- bzw. Massenbeladungen – zu erkennen. Für sehr kleine Absorptivgehalte ( $x_1 < 1 \text{ mol-\%}$ ) gehen die Sorptionsisothermen formuliert in Molbeladungen näherungsweise in die Sorptionsisothermen formuliert in Molanteile über, da gilt:

$$x_i \ll 1 \text{ bzw. } n_i \rightarrow 0 \quad x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{n_i + n_L} \approx \frac{n_i}{n_L} = Y_i \quad (1.88)$$



**Abb. 1.12** Gaslöslichkeit von Schwefelwasserstoff (i) in Wasser (L) unter Anwesenheit von Luft (G) als inertes Trägergas bei 20 °C dargestellt mit verschiedenen Konzentrationsmaßen.

—	Absorptionsisothermen
●	Zustandspunkte für eine wässrige Schwefelwasserstofflösung mit einem Massegehalt $w_{i,L} = 3,5$ Massen-%
○	Sättigungsgrenze der wässrigen Lösung
$x_i, y_i$	(mol/mol) Molanteil des Absorptivs Schwefelwasserstoff (i) in der Flüssig- bzw. Gasphase
$X_i, Y_i$	(mol i/(mol L bzw. G)) Molbeladung des Lösungsmittels (L) bzw. des inertes Trägergases (G) mit Schwefelwasserstoff (i)
$X_{m,i}, Y_{m,i}$	(kg i/(kg L bzw. G)) Massenbeladung des Lösungsmittels (L) bzw. des inertes Trägergases (G) mit Schwefelwasserstoff (i)

Die in der Aufgabenstellung spezifizierte 3,5 massen-%ige Lösung wird in Abb. 1.12 durch die gefüllten Symbole (•) wiedergegeben.

### Aufgabe 1.9

#### Phasengleichgewicht Gasphase-Festphase, Adsorptionsisothermen, Langmuir-Ansatz

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Für die *Adsorption* von Propan an einer speziellen *Aktivkohle* werden für eine Arbeitstemperatur von 35 °C folgende Gleichgewichtswerte gefunden: Gleichge-

wichtspartialdruck von Propan in der Gasphase: 0,067 bzw. 0,499 bar, Massenbeladung der Aktivkohle mit Propan: 0,094 bzw. 0,194 (kg Propan/kg Aktivkohle).

- Man berechne die *Maximalbeladung* der Aktivkohle mit Propan und den Adsorptionskoeffizienten unter der Annahme, dass die Adsorption einer *Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ* folgt.
- Man berechne weiterhin die *Adsorptionseenthalpie* bei einer Aktivkohlebeladung von 0,119 (kg Propan/kg Aktivkohle), wenn die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke bei 35 °C 0,104 bar und bei 100 °C 0,561 bar betragen. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie soll im betrachteten Temperaturbereich nicht berücksichtigt werden.

### Grundlagen und Lösungshinweise

Bei der Adsorption aus der Gasphase werden Gasmoleküle durch van der Waals'sche Kräfte oder chemische Bindungskräfte selektiv aus Gasgemischen heraus an der Oberfläche fester Hilfsstoffe (*Adsorbentien*) festgehalten (siehe Kapitel 4 und [1.1]). Die Molekülanlagerung an der Adsorbentsoberfläche ist dann beendet, wenn bei eingestelltem Gleichgewicht zwischen Gasphase und Festphase eine Sättigung der Feststoffoberfläche erreicht ist. Dieses Gleichgewicht, das für Adsorption und für die Trocknung hygroskopischer feuchter Feststoffe relevant ist, lässt sich durch die Adsorptionsisotherme beschreiben. Sie gibt die Abhängigkeit der durch den Feststoff (*Adsorbens*) festgehaltenen Gasmenge von dem Gleichgewichtspartialdruck  $p_i$  dieses Gases  $i$  (*Adsorbend*, *Adsorptiv*) im Gasgemisch über der Adsorbentsoberfläche bei konstant gehaltener Temperatur an. Verläuft die Adsorption gerade bis zu einer einmolekularen Belegung der Adsorbentsoberfläche mit Adsorptiv, so wird das Gleichgewichtverhalten recht gut durch den *Langmuir-Ansatz für die Adsorptionsisotherme* beschrieben (siehe auch [1.1]):

$$X_{m,i} = X_{m,\max} \cdot \frac{k_A \cdot p_i}{1 + k_A \cdot p_i} \quad (1.89)$$

Hierin sind:

$X_{m,\max}$	(kg Adsorbend/kg Adsorbens)	maximale Adsorbensbeladung bei gerade einmolekularer Belegung der Oberfläche (monomolekulare Adsorption)
$X_{m,i}$	(kg Adsorbend/kg Adsorbens)	Gleichgewichtsbeladung zu $p_i$
$p_i$	(bar)	Partialdruck des Adsorbenden $i$ in der Gasphase
$k_A$	(bar <sup>-1</sup> )	Adsorptionskoeffizient

Die Adsorption läuft exotherm ab. Sie wird durch tiefe Temperaturen und erhöhten Druck begünstigt. Stoffe mit höherem Siedepunkt werden im Allgemeinen leichter adsorbiert als solche mit niedrigerem.

Die bei der Anlagerung von Gasen an feste Oberflächen freiwerdende Adsorptionswärme hängt von der Temperatur, vom System Adsorbend-Adsorbens und von der Beladung des Adsorbens ab. Die auf ein kmol des aufgenommenen Adsorbenden bezogene spezifische Adsorptionsenthalpie  $\Delta\bar{h}_{\text{Ad}}$  lässt sich aus den für verschiedene Temperaturen bestimmten Adsorptionsisothermen mit folgenden Gleichungen bestimmen:

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_X = \frac{\Delta\bar{h}_{\text{Ad}}}{\bar{R} \cdot T^2} \quad (1.90)$$

Eine Integration liefert, wenn man die *Adsorptionsenthalpie*  $\Delta\bar{h}_{\text{Ad}}$  im Temperaturintervall  $T_1$  bis  $T_2$  als konstant ansieht:

$$\Delta\bar{h}_{\text{Ad}} = \frac{\bar{R} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}\right)}{T_2 - T_1} \quad (1.91)$$

mit  $p_{i,1}$  und  $p_{i,2}$  als zu demselben Beladungswert  $X$  bei den Temperaturen  $T_1$  bzw.  $T_2$  gehörenden Gleichgewichtspartialdrücken.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Stoffsystem Propan-Aktivkohle,

Arbeitstemperaturen  $\vartheta_1 = 35^\circ\text{C} \hat{=} 308,15\text{ K}$ ;

$\vartheta_2 = 100^\circ\text{C} \hat{=} 373,15\text{ K}$ .

Stoffdaten: Adsorptionsgleichgewichtsdaten bei  $\vartheta_1 = 35^\circ\text{C}$ :

$p_i$  (bar) 0,067 0,499

$X_{m,i}$  (kg/kg) 0,094 0,194

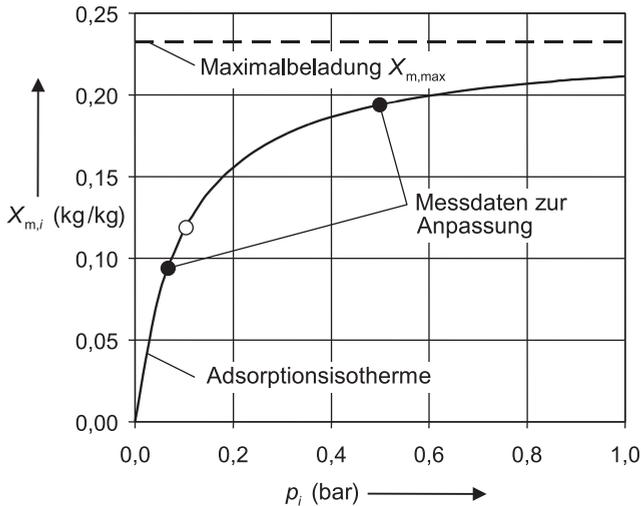
Adsorptionsgleichgewichtsdaten zur Berechnung der Adsorptionsenthalpie bei konstanter Aktivkohlebeladung

$X_{m,i} = 0,119\text{ kg/kg}$ ;  $p_{i,1} = 0,104\text{ bar}$  bei  $\vartheta_1$ ;  $p_{i,2} = 0,561\text{ bar}$  bei  $\vartheta_2$ .

### Maximalbeladung $X_{m,\text{max}}$ , Adsorptionskoeffizient $k_A$ , Adsorptionsisotherme nach Langmuir $X_{m,i}(p_i)$

Maximalbeladung  $X_{m,\text{max}}$  und Adsorptionskoeffizient  $k_A$  lassen sich zur Bezugs-temperatur  $\vartheta_1 = 35^\circ\text{C}$  mithilfe von Gl. (1.89) berechnen. Es sind zwei Wertepaare  $(p_i, X_{m,i})$  gegeben, sodass zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten  $X_{m,\text{max}}$  und  $k_A$  wie folgt resultieren:

$$0,094 = \frac{k_A \cdot X_{m,\text{max}} \cdot 0,067\text{ bar}}{1 + k_A \cdot 0,067\text{ bar}} \quad \text{und} \quad 0,194 = \frac{k_A \cdot X_{m,\text{max}} \cdot 0,499\text{ bar}}{1 + k_A \cdot 0,499\text{ bar}}$$



**Abb. 1.13** Adsorptionsisotherme für Propan (i) an einer Aktivkohle bei 35 °C, korreliert mit dem Langmuir-Ansatz.

—	Absorptionsisothermen
---	Maximalbelastung
●	Messdaten zur Anpassung der Adsorptionsisotherme
○	zusätzlicher Datenpunkt
$p_i$	(bar) Partialdruck des Adsorptivs i in der Gasphase
$X_{m,i}$	(kg i/kg AK) Massenbelastung der Aktivkohle AK mit Adsorptiv i
$X_{m,max}$	(kg i/kg AK) maximale Massenbelastung der Aktivkohle AK mit Adsorptiv i bei monomolekularer Belegung der Oberfläche

Aus den beiden Gleichungen erhält man für  $k_A = 10,14 \text{ bar}^{-1}$  und  $X_{m,max} = 0,232 \text{ kg/kg}$ .

Mit diesen Werten folgt für die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme für das System Propan-Aktivkohle bei einer Arbeitstemperatur von 35 °C aus Gl. (1.89):

$$X_{m,i} = \frac{10,14 \frac{1}{\text{bar}} \cdot 0,232 \cdot p_i}{1 + 10,14 \frac{1}{\text{bar}} \cdot p_i}$$

Abbildung 1.13 zeigt die entsprechende Adsorptionsisotherme zusammen mit dem Sättigungswert  $X_{m,max}$ , der als gestrichelte Linie eingetragen ist. Anzumerken ist, dass die zur Anpassung der Parameter  $X_{m,max}$  und  $k_A$  heranzuziehenden experimentellen Daten möglichst bei kleinen und mittleren Aktivkohlebelastungen liegen sollen. Stehen nur Daten nahe dem Sättigungszustand zur Verfügung, so kann aufgrund der experimentellen Unsicherheiten der Wert der Adsorptionskonstante  $k_A$  nicht sicher abgeschätzt werden. Gleiches gilt für die Maximalbelastung  $X_{m,max}$ , wenn nur Daten zu sehr kleinen Belastungen vorliegen.

**Adsorptionsenthalpie  $\Delta \bar{h}_{\text{Ad}}$** 

Die Adsorptionsenthalpie  $\Delta \bar{h}_{\text{Ad}}$  lässt sich direkt mit Gl. (1.91) berechnen, wenn dort die gegebenen Daten berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{h}_{\text{Ad}} &= \frac{\bar{R} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}\right)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314\,47\text{ kJ} \cdot 308,15\text{ K} \cdot 373,15\text{ K} \cdot \ln\frac{0,561}{0,104}}{\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot (373,15 - 308,15)\text{ K}} \\ &= 24\,789\text{ kJ/kmol} \hat{=} 562,1\text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Erfahrungsgemäß liegt die Adsorptionsenthalpie im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie um einen Faktor von ca. 1,5–2,5 höher, da die Bindungskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens stärker sind, als die zwischenmolekularen Bindungskräfte in der kondensierten Phase alleine. Die Verdampfungsenthalpie von Propan bei 35 °C beträgt  $\Delta h_{\text{Ad}} = 318\text{ kJ/kg}$ .

**Aufgabe 1.10****Konzentrierung, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen**

- 5 t einer wässrigen Kaliumchloridlösung mit 10 Massen-% Kaliumchlorid (2) werden durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels Wasser (1) auf 25 Massen-% Kaliumchlorid aufkonzentriert. Wie viel Wasser ist abzudampfen? Wie viel Kaliumchlorid ist in der konzentrierten Lösung enthalten?
- Man berechne die *Dampfdruckerniedrigung* der 10 massen-%igen Lösung für eine Bezugstemperatur von 100 °C sowie die *Siedepunktserhöhung* und die *Gefrierpunktserniedrigung* für einen Bezugsdruck von 1,013 bar, wenn Kaliumchlorid in der Lösung vollständig dissoziiert. Die *ebullioskopische Konstante* von Wasser ist 513 kg K/kmol, die *kryoskopische Konstante* 1866 kg K/kmol. Die Molmassen sind 18 kg/kmol für Wasser und 74,6 kg/kmol für Kaliumchlorid.
- Bestimmen Sie die Zusammensetzung der festen Phase, die bei Abkühlung der 10 bzw. 25 massen-%igen Kaliumchloridlösung ausfallen, wenn der eutektische Punkt im System Wasser-Kaliumchlorid bei einer Temperatur von –10,7 °C und bei einem Massengehalt für Kaliumchlorid von 19,54 Massen-% liegt. Die festen Phasen (Eis und Kaliumchlorid) zeigen keine gegenseitige Löslichkeit.

**Grundlagen und Lösungshinweise**

Die Eigenschaften von Lösungen mit molekulardisperser Verteilung von Feststoffen in Lösungsmitteln sind unter anderem bei der Behandlung von Kristallisationsproblemen von Interesse (siehe Kapitel 7 und [1.1]).

### Abzudampfende Wassermasse und gelöste Kaliumchloridmasse

Wird eine Lösung mit der Masse  $m_\alpha$  von einem Anfangsmassenanteil  $w_{2,\alpha}$  auf einen Endmassenanteil  $w_{2,\omega}$  des Gelöststoffes (2) aufkonzentriert, so folgt für die dazu abzudampfende Lösungsmittelmasse  $m_D$  aus einer Massenbilanz für das Lösungsmittel (1):

$$m_D = m_\alpha \cdot \left(1 - \frac{w_{2,\alpha}}{w_{2,\omega}}\right) \quad (1.92)$$

Da bei der Eindampfung der nicht flüchtige Gelöststoff nicht mit in die Dampfphase übergeht, bleibt seine Masse in der Lösung  $m_2$  konstant. Sie ist:

$$m_2 = m_\alpha \cdot w_{2,\alpha} = (m_\alpha - m_D) \cdot w_{2,\omega} = w_\omega \cdot w_{2,\omega} \quad (1.93)$$

Mit Kenntnis der Molmasse der Gelöststoffes  $M_2$  ist die Gelöststoffmolmenge dann

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \quad (1.94)$$

Dissoziiert der Gelöststoff in der Lösung teilweise, so entspricht die Molmenge der in der Lösung vorliegenden Teilchen nicht mehr der Molmenge der zugegebenen Moleküle  $n_2$ , sondern der dann vorliegenden Molmenge an dissoziierten und undissoziierten Teilchen  $n'_2$ .

$$n'_2 = n_2 \cdot [1 + \alpha \cdot (i - 1)] \quad (1.95)$$

mit  $\alpha$  als *Dissoziationsgrad* und  $i$  als Zahl der Ionen, in die ein Gelöststoffmolekül dissoziiert. Der Molanteil der Gelöststoffteilchen ergibt sich aus

$$x'_2 = \frac{n'_2}{n_1 + n'_2} \quad (1.96)$$

mit  $n_1$  als Molmenge des Lösungsmittels.

### Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung

Der Dampfdruck einer Lösung  $p_S$  ist bei gleicher Bezugstemperatur immer niedriger als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $p_{0,1}$ , da der nicht flüchtige Gelöststoff keinen Dampfdruck aufbaut. Die *Dampfdruckerniedrigung*  $\Delta p_S = p_{0,1} - p_S$  bei gegebener Temperatur berechnet sich für Lösungen mit idealem Phasengleichgewicht nach dem Raoult'schen Gesetz:

$$p_S = p_1 = p_{0,1} \cdot x_1 \quad (1.97)$$

Und damit:

$$\Delta p_S = p_{0,1} - p_S = p_{0,1} - p_{0,1} \cdot x_1 = p_{0,1} \cdot (1 - x_1) = p_{0,1} \cdot x_2 \quad (1.98)$$

Die Dampfdruckerniedrigung  $\Delta p_S$  bei gegebener Bezugstemperatur entspricht einer *Siedepunkterhöhung*  $\Delta T_S$  bei gegebenem Bezugsdruck. Die Lösung siedet also bei gleichem Bezugsdruck bei einer höheren Temperatur als das reine Lösungsmittel. Die Steigung der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels  $dp/dT$  kann mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung (1.65) abgeschätzt werden. Damit gelingt für verdünnte Lösungen näherungsweise auch eine Umrechnung der Dampfdruckerniedrigung  $\Delta p_S$  in die entsprechende Siedepunkterhöhung  $\Delta T_S$  der Salzlösung:

$$\Delta T_S = \left[ \frac{\bar{R} \cdot T_{0,1}^2}{\Delta \bar{h}_{V,1}} \right] \cdot x_2 \approx \left[ \frac{\bar{R} \cdot T_{0,1}^2 \cdot M_1}{\Delta \bar{h}_{V,1}} \right] \cdot c_{m,2} = k_E \cdot c_{m,2} \quad (1.99)$$

mit  $T_{0,1}$ ,  $M_1$ ,  $\Delta \bar{h}_{V,1}$  und  $k_E$  als der Siedetemperatur, der Molmasse, der molaren Verdampfungsenthalpie und der *ebullioskopischen Konstante* des Lösungsmittels (1).

Insbesondere zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes von Salzlösungen hat sich in der Literatur die *Molalität*  $c_m$  als Konzentrationsmaß durchgesetzt, die mithilfe von Tab. 1.2 in beliebige Konzentrationsmaße umgerechnet werden kann. Die Molalität  $c_{m,2}$  des Gelöststoffes (2) ist:

$$c_{m,2} = \frac{n_2}{m_1} \quad (1.100)$$

Dabei ist  $m_1$  die Masse des Lösungsmittels (1) in der Lösung und  $n_2$  die Molmenge des Gelöststoffes (2). Bei dissoziierenden Gelöststoffen muss die Molzahl  $n_2$  durch  $n'_2$  nach Gl. (1.95) ersetzt werden. Man erhält dann entsprechend die Molalität  $c'_{m,2}$  der in der Lösung vorliegenden Teilchen.

### Gefrierpunktserniedrigung

Die *Gefrierpunktserniedrigung*  $\Delta T_G$  der Lösung gegenüber der Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels bei gegebenem Bezugsdruck ergibt sich analog zur Siedepunkterhöhung aus:

$$\Delta T_G = \left[ \frac{\bar{R} \cdot T_{Sch,1}^2}{\Delta \bar{h}_{Sch,1}} \right] \cdot x_2 \approx \left[ \frac{\bar{R} \cdot T_{Sch,1}^2 \cdot M_1}{\Delta \bar{h}_{Sch,1}} \right] \cdot c_{m,2} = k_K \cdot c_{m,2} \quad (1.101)$$

mit  $T_{Sch,1}$ ,  $M_1$ ,  $\Delta \bar{h}_{Sch,1}$  und  $k_K$  als der Schmelztemperatur, der Molmasse, der molaren Schmelzenthalpie und der *kryoskopischen Konstante* des Lösungsmittels (1).  $c_{m,2}$  ist wieder die Molalität des Gelöststoffes. Wird eine verdünnte wässrige Lösung um  $\Delta T_G$  unter die Schmelztemperatur von reinem Wasser abgekühlt, so bilden sich erste Eiskristalle.

### Phasengleichgewichtsdiagramm für Fest-Flüssig-Gleichgewichte

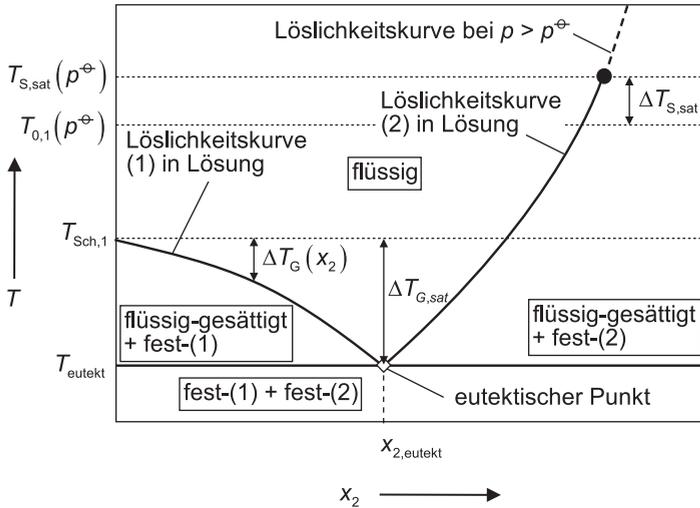
Analog zur Darstellung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten (vgl. Aufgaben 1.6, 1.7 und 1.12) lassen sich die Zustandsbereiche, in denen je nach Temperatur

und Zusammensetzung flüssige und/oder feste Phasen auftreten, anhand eines *Phasengleichgewichtsdiagrammes* darstellen (vgl. Abb. 1.14). Bei Temperaturen oberhalb der beiden *Löslichkeitskurven* liegt eine homogene, flüssige Lösung vor. Die beiden Löslichkeitskurven verbinden für gegebene Temperaturen die maximalen Gehalte der beiden Komponenten in der jeweiligen gesättigten Lösung. Die Löslichkeitskurven schneiden sich am sog. *eutektischen Punkt*. Der eutektische Punkt kennzeichnet die niedrigste Temperatur, bei der noch eine flüssige Phase beobachtet wird. Bei tieferen Temperaturen ist das Gemisch komplett erstarrt, wobei sich eine Phase aus reiner Komponente (1) und reiner Komponente (2) bildet, wenn wie im vorliegenden Fall (System Wasser-Kaliumchlorid) keine gegenseitige Löslichkeit in der festen Phase vorliegt, d. h. keine Mischkristalle (Hydrate) auftreten.

Bei der Abkühlung einer Lösung, deren Zusammensetzung links vom eutektischen Punkt liegt, fällt bei Erreichen der Sättigungskurve (hier *Eiskurve*) zunächst Komponente (1) als feste, reine Phase aus (im Beispiel Wasser als Eis). Dabei liegt die Temperatur um den Wert der Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_G$  niedriger als die Schmelztemperatur der reinen Komponente (1) (vgl. Gl. (1.101)). Wird dem System weiter Wärme entzogen, so steigt der Gehalt an Komponente (2) in der restlichen flüssigen Lösung stetig an. Dies geht mit einer Steigerung der Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_G = \Delta T_G(x_2)$  einher. Ist schließlich die eutektische Temperatur und damit die maximal mögliche Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{G,\text{sat}}$  erreicht, so kann die Temperatur erst weiter abgesenkt werden, wenn die Lösung vollständig in Form von zwei reinen festen Phasen erstarrt ist. Dabei wird im Falle einer wässrigen Kaliumchloridlösung Eis in Form von Kristallen aufschwimmen und Kaliumchlorid in Form eines festen Bodenkörpers ausfallen.

Liegt hingegen eine Lösung rechts vom eutektischen Punkt vor, so wird bei Temperaturabsenkung zunächst die Löslichkeit der reinen Komponente (2) überschritten und es fallen in unserem Beispielsystem aus der hochkonzentrierten *Salzlösung* Kaliumchloridkristalle aus. Die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser nimmt mit fallender Temperatur weiter ab, wodurch die restliche flüssige Lösung an Salz verarmt, bis bei Erreichen der eutektischen Temperatur wiederum die gesamte Restlösung isotherm erstarrt.

Wird eine homogene Lösung durch Abdampfen der Komponente (1) unter einem Systemdruck von  $p^\ominus$  (meist  $p^\ominus = 1,013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$ ) aufkonzentriert, so wird die Lösung bei einer Temperatur  $T_S$  sieden.  $T_S$  entspricht dabei der Reinstoff siedetemperatur bei Systemdruck zuzüglich der Siedepunktserhöhung  $T_S = T_{0,1}(p^\ominus) + \Delta T_S(x_2)$  (vgl. Gl. (1.99)). Da beim Aufkonzentrieren selektiv die flüchtige Komponente (1) aus der Lösung entfernt wird, steigt der Gehalt der Restlösung an Komponente (2) und damit auch die Siedetemperatur der Lösung  $T_S$ , bis bei Erreichen der Siedetemperatur der gesättigten Lösung  $T_{S,\text{sat}}(p^\ominus)$  die Komponente (2) als Feststoff ausfällt. An diesem Punkt ist die maximale Siedepunktserhöhung  $\Delta T_{S,\text{sat}}$  erreicht. Die weitere Eindampfung der Lösung erfolgt isotherm bei  $T_{S,\text{sat}}(p^\ominus)$ , bis das Wasser vollständig verdampft ist. Die Löslichkeitskurve für die Komponente (2) in Lösung kann über die Siedetemperatur der gesättigten Lösung  $T_{S,\text{sat}}(p^\ominus)$  hinaus verlängert werden (als gestrichelte Linie in Abb. 1.14 angege-



**Abb. 1.14** Schematische Darstellung des Fest-Flüssig-Phasengleichgewichts eines binären Systems mit Eutektikum und vollständiger gegenseitiger Unlöslichkeit der reinen festen Phasen.

—	Löslichkeitskurven bei $p < p^{\ominus}$
---	Löslichkeitskurven bei $p > p^{\ominus}$
●	Siedezustand der gesättigten Lösung bei $p = p^{\ominus}$
◇	eutektischer Punkt
$x_{2,\text{eutekt}}$	(mol/mol) Molanteil der Komponente (2) am eutektischen Punkt
$T_{\text{eutekt}}$	(K) eutektische Temperatur
$T_{0,1}(p^{\ominus})$	(K) Siedetemperatur der reinen Komponente (1) bei Bezugsdruck $p^{\ominus}$
$T_{S,\text{sat}}(p^{\ominus})$	(K) Siedetemperatur der mit Komponente (2) gesättigten Lösung bei Bezugsdruck $p^{\ominus}$
$\Delta T_G(x_2)$	(K) Gefrierpunktserniedrigung in Abhängigkeit des Molanteils $x_2$ der Gelöststoffkomponente (2)
$\Delta T_{G,\text{sat}}$	(K) Gefrierpunktserniedrigung der gesättigten Lösung am eutektischen Punkt ( $\hat{=}$ maximale Gefrierpunktserniedrigung)
$\Delta T_{S,\text{sat}}$	(K) Siedepunkterhöhung der gesättigten Lösung bei Bezugsdruck $p^{\ominus}$ ( $\hat{=}$ maximale Siedepunkterhöhung bei Bezugsdruck $p^{\ominus}$ )

ben). In diesem Fall muss der Systemdruck über den Bezugsdruck  $p^{\ominus}$  angehoben werden, d. h., bei  $p^{\ominus} = 1,013$  bar muss unter Überdruck gearbeitet werden.

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Stoffsystem Wasser (1)-Kaliumchlorid (2),  
 Massenanteil des Kaliumchlorids in der Lösung:  
 $w_{2,\alpha} = 0,1$  ( $\hat{=}$  10 Massen-%) und  $w_{2,\omega} = 0,25$  ( $\hat{=}$  20 Massen-%),  
 Anfangsmasse der Lösung:  $m_\alpha = 5 \text{ t}$ ,  
 Bezugstemperatur:  $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 Bezugsdruck:  $p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$ .

Stoffdaten: Siedetemperatur von Wasser bei Bezugsdruck  $p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$ :  
 $T_{0,1} = (100 + 273,15) \text{ K} = 373,15 \text{ K}$ ,  
 Schmelztemperatur von Wasser bei Bezugsdruck  $p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$ :  
 $T_{\text{Sch},1} = (0 + 273,15) \text{ K} = 273,15 \text{ K}$ ,  
 ebullioskopische Konstante des Wassers bei Bezugstemperatur:  
 $k_E = 513 \text{ kg K/kmol}$ ,  
 kryoskopische Konstante des Wassers:  $k_K = 1866 \text{ kg K/kmol}$ ,  
 Molmasse Wasser (1):  $M_1 = 18 \text{ kg/kmol}$ ,  
 Molmasse Kaliumchlorid (2):  $M_2 = 74,6 \text{ kg/kmol}$ .

### Abzudampfende Wassermasse $m_D$ , gelöste Kaliumchloridmasse $m_2$ , Molanteil $x'_2$

Die abzudampfende Wassermasse zur Konzentrationserhöhung von 10 auf 25 Massen-% Kaliumchlorid ergibt sich aus Gl. (1.92)

$$m_D = m_\alpha \cdot \left(1 - \frac{w_{2,\alpha}}{w_{2,\omega}}\right) = 5000 \text{ kg} \cdot \left(1 - \frac{0,1}{0,25}\right) = 3000 \text{ kg}$$

Die Kaliumchloridmasse  $m_2$  in der Lösung ist gemäß Gl. (1.93)

$$m_2 = (m_\alpha - m_D) \cdot w_{2,\omega} = (5000 \text{ kg} - 3000 \text{ kg}) \cdot 0,25 = 500 \text{ kg} \quad \text{bzw.}$$

$$m_2 = m_\alpha \cdot w_{2,\alpha} = 5000 \text{ kg} \cdot 0,1 = 500 \text{ kg}$$

was einer Kaliumchloridmenge von

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{500 \text{ kg kmol}}{74,6 \text{ kg}} = 6,70 \text{ kmol}$$

entspricht.

Bei vollständiger Dissoziation ( $\alpha = 1$ ) und einer Ionenzahl  $i = 2$  für Kaliumchlorid ( $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ ) folgt mit Gl. (1.95)

$$n'_2 = n_2 \cdot [1 + \alpha \cdot (i - 1)] = 6,70 \text{ kmol} \cdot [1 + 1 \cdot (2 - 1)] = 13,40 \text{ kmol}$$

Für den Molanteil  $x'_{2,\alpha}$  des Kaliumchlorids in der Ausgangslösung gilt dann nach Gl. (1.96)

$$x'_{2,\alpha} = \frac{n'_2}{n_{1,\alpha} + n'_2} = \frac{13,4}{\frac{4500}{18} + 13,4} = 0,051$$

mit  $n_{1,\alpha} = (m_\alpha - m_2)/M_1 = (4500/18)$  kmol als der Molzahl des Wassers in der 10 massen-%igen Lösung.

### Dampfdruckerniedrigung $\Delta p_s$

Für die Dampfdruckerniedrigung  $\Delta p_s = (p_{0,1} - p_s)$  der wässrigen Kaliumchloridlösung folgt aus Gl. (1.98)

$$\Delta p_s = p_{0,1} - p_s = p_{0,1} \cdot x'_2 = 1,013 \text{ bar} \cdot 0,051 = 0,052 \text{ bar}$$

Der Dampfdruck der Lösung bei der Bezugstemperatur ist demzufolge  $p_s = 0,961$  bar gegenüber 1,013 bar als Dampfdruck des reinen Lösungsmittels Wasser.

Die vorgestellten Gleichungen gelten streng genommen nur für verdünnte Lösungen. Im hier diskutierten Konzentrationsbereich (10 Massen-%) ergeben sich deutlich Abweichungen zwischen realen und abgeschätzten Werten. Die reale 10 massen-%ige Kaliumchloridlösung zeigt beispielsweise bei einer Temperatur von 100 °C eine Dampfdruckerniedrigung um 0,048 bar [1.12], d. h., im vorliegenden Fall wird der Effekt des gelösten Salzes unter der Annahme eines idealen Phasengleichgewichtes (Raoult'sches Gesetz, vgl. Gl. (1.97)) um ca. 8 % überschätzt. Eine exaktere Beschreibung der Elektrolytthermodynamik ist jedoch recht kompliziert und soll hier nicht vertieft werden [1.13].

### Siedepunktserhöhung $\Delta T_s$

Die Molalität der Gelöststoffteilchen  $c'_{m,2,\alpha}$  in der Anfangslösung erhält man mit Gl. (1.100):

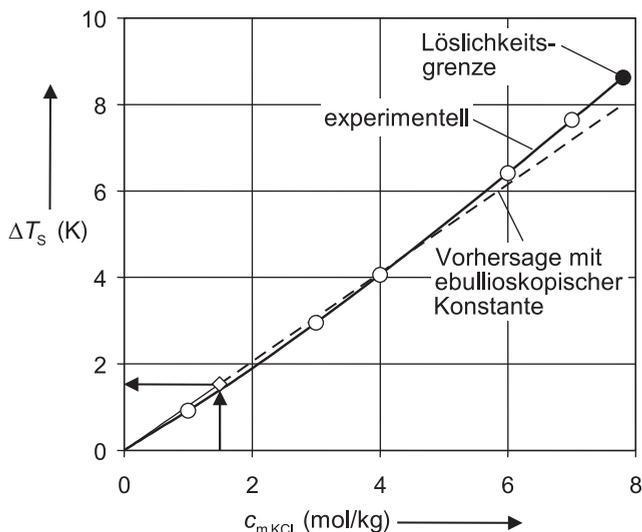
$$c'_{m,2,\alpha} = \frac{n'_2}{m_{1,\alpha}} = \frac{13,4 \text{ kmol}}{(5000 - 500) \text{ kg}} = 0,0030 \text{ (kmol/kg H}_2\text{O)}$$

Damit ergibt sich die Siedepunktserhöhung  $\Delta T_s$  der Lösung anhand von Gl. (1.99):

$$\Delta T_{s,\alpha} = k_E \cdot c'_{m,2,\alpha} = 513 \frac{\text{kg} \cdot \text{K}}{\text{kmol}} \cdot 0,0030 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} = 1,54 \text{ K}$$

Der Siedepunkt der Lösung ist demnach mit  $T_s = 374,69$  K um 1,54 K gegenüber dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels Wasser erhöht.

Auch hier ergeben sich Abweichungen zur Realität. In der Literatur [1.10] findet man für die hier betrachtete Kaliumchloridlösung ( $w_{2,\alpha} = 0,1 \hat{=} c_{m,2,\alpha} = 0,0015$  (kmol Kaliumchlorid/kg Wasser)) eine Siedepunktserhöhung von 1,40 K, d. h., der Effekt des Salzes wird um ca. 10 % überschätzt. Abbildung 1.15 zeigt experimentelle Werte für die Siedepunktserhöhung im System Wasser-Kaliumchlorid [1.10] im Vergleich zur Vorhersage auf Basis der ebullioskopischen Konstanten nach Gl. (1.99). Es zeigt sich, dass die Siedepunktserhöhung im Bereich niedriger Salzkonzentrationen zunächst überschätzt wird. Hingegen wird bei hohen Salzgehalten der wässrigen Lösung die Siedepunktserhöhung zunehmend unterschätzt.



**Abb. 1.15** Konzentrationsabhängigkeit der Siedepunkterhöhung im System Wasser-Kaliumchlorid: Vergleich experimenteller Daten [1.10] mit der Vorhersage auf Basis der ebullioskopischen Konstanten.

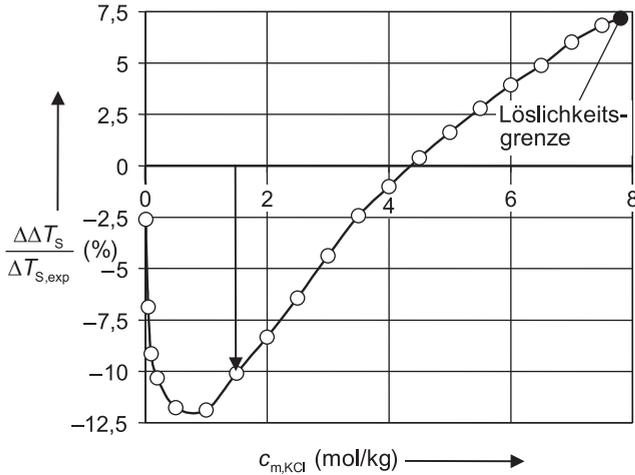
- , ● experimentelle Daten
  - Siedepunkterhöhung der gesättigten wässrigen Lösung bei  $p^\ominus = 1,013$  bar (Löslichkeitsgrenze)
  - Vorhersage
  - ◇ Vorhersage der Siedepunkterhöhung für die interessierende Lösung mit einem Kaliumchloridmassenanteil von  $w_{2,\alpha} = 10$  Massen-%
- $c_{m,KCl}$  (mol Kaliumchlorid/kg Wasser) Molalität von Kaliumchlorid in der wässrigen Lösung
- $\Delta T_s$  (K) Siedepunkterhöhung

Vorsicht ist insbesondere bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze geboten, denn bei noch höheren Salzgehalten bleibt die Siedepunkterhöhung konstant, da kein weiteres Salz in Lösung geht, sondern sich als fester Bodenkörper absetzt. Dieser Effekt kann mit Gl. (1.99) nicht beschrieben werden. Es sind vielmehr experimentelle Daten zur Löslichkeitsgrenze erforderlich (vgl. Abb. 1.18).

Der Vergleich der experimentellen Daten für die Siedepunkterhöhung  $\Delta T_{S,exp}$  mit den Rechenergebnissen  $\Delta T_{S,ber}$  gelingt quantitativ am besten, wenn man statt des Absolutwertes für die Siedepunkterhöhung die relative Abweichung zwischen Messung und Rechnung gegen die Salzmolalität aufträgt.

$$\text{Relative Abweichung: } \frac{\Delta \Delta T_s}{\Delta T_{S,exp}} = \frac{\Delta T_{S,exp} - \Delta T_{S,ber}}{\Delta T_{S,exp}} \quad (1.102)$$

Mithilfe der Darstellung der relativen Abweichung nach Abb. 1.16 kann darüber hinaus die Qualität der Messdaten deutlich besser bewertet werden, als dies auf Basis der Absolutwerte der Siedepunkterhöhung in Abb. 1.15 möglich ist. Da



**Abb. 1.16** Konzentrationsabhängigkeit der Siedepunktserhöhung im System Wasser-Kaliumchlorid: Relative Abweichung der Vorhersage auf Basis der ebullioskopischen Konstanten im Vergleich zu den experimentellen Daten [1.10].

- , ● experimentelle Daten
  - Löslichkeitsgrenze der gesättigten wässrigen Lösung bei  $p^{\ominus} = 1,013$  bar
- |                    |                               |  |
|--------------------|-------------------------------|--|
| $c_{m,KCl}$        | (mol Kaliumchlorid/kg Wasser) | Molalität von Kaliumchlorid in der wässrigen Lösung  |
| $\Delta T_{s,exp}$ | (K)                           | experimenteller Werte der Siedepunktserhöhung  |
| $\Delta\Delta T_s$ | (K)                           | Abweichung zwischen experimentellem und berechnetem Wert für die Siedepunktserhöhung $\Delta T_{exp} - \Delta T_{ber}$ |

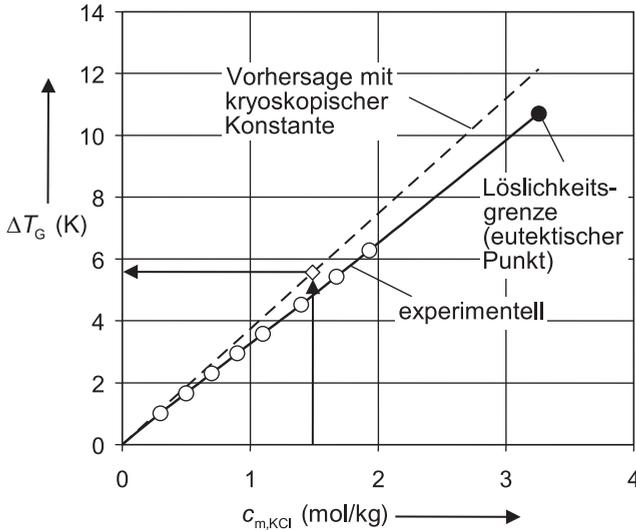
die experimentellen Daten auch in der Auftragung der relativen Abweichung eine glatte Kurve ergeben, scheint die verwendete Messtechnik zur Bestimmung der Temperatur und der Zusammensetzung der flüssigen Phase eine sehr gute relative Genauigkeit zu besitzen. Eine Aussage über die Richtigkeit der absoluten Zahlenwerte bzw. das Auftreten von systematischen Messfehlern ist aber auch auf Basis von Abb. 1.16 nicht möglich.

### Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_G$

Die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_G$  folgt aus Gl. (1.101) zu

$$\Delta T_G = k_K \cdot c'_{m,2,\alpha} = 1866 \frac{\text{kg} \cdot \text{K}}{\text{kmol}} \cdot 0,0030 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} = 5,60 \text{ K} .$$

Der Gefrierpunkt der Lösung ist also mit 267,55 K um 5,60 K gegenüber dem Schmelzpunkt des Wassers erniedrigt. In der Literatur [1.10] findet man für die betrachtete 10 massen-%ige Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von 4,84 K. Aus Abb. 1.17 ist weiterhin ersichtlich, dass die maximale Gefrierpunktserniedrigung bei 10,7 K liegt. Dies entspricht einer Kaliumchloridlösung mit



**Abb. 1.17** Konzentrationsabhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung im System Wasser-Kaliumchlorid: Vergleich experimenteller Daten [1.10] mit der Vorhersage auf Basis der kryoskopischen Konstanten.

- , ● experimentelle Daten
  - Gefrierpunktserniedrigung der gesättigten wässrigen Lösung am eutektischen Punkt (Löslichkeitsgrenze)
  - Vorhersage
  - ◇ Vorhersage der Gefrierpunktserniedrigung für die interessierende Lösung mit einem Kaliumchloridmassenanteil von  $w_{2,\alpha} = 10$  Massen-%
- |              |                               |   |
|--------------|-------------------------------|---|
| $c_{m,KCl}$  | (mol Kaliumchlorid/kg Wasser) | Molalität von Kaliumchlorid in der wässrigen Lösung |
| $\Delta T_G$ | (K)                           | Gefrierpunktserniedrigung                           |

einer Molalität  $c_{m,2}$  von 0,003 26 kmol/kg ( $c'_{m,2} = 0,006 52$  kmol/kg bzw.  $w_2 = 19,54$  Massen-%).

#### Abkühlung von 10 und 25 massen-%igen, wässrigen Kaliumchloridlösungen

Abbildung 1.18 zeigt ein quantitatives Phasengleichgewichtsdiagramm, in dem das Auftreten von festen und flüssigen Phasen im System Wasser (1)-Kaliumchlorid (2) in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung dargestellt ist. Bei Temperaturen oberhalb der beiden Löslichkeitskurven liegt eine homogene Salzlösung vor. Die beiden Löslichkeitskurven – Eis in Salzlösung und festes Salz in Salzlösung – schneiden sich am eutektischen Punkt bei  $-10,7^\circ\text{C}$  und 19,54 Massen-% Kaliumchlorid.

Bei Abkühlung der niedrig konzentrierten Ausgangslösung mit  $w_{2,\alpha} = 0,1$  erreicht man wie oben diskutiert bei  $-4,8^\circ\text{C}$  die Löslichkeitskurve, bei der erste Eiskristalle ausfrieren. Bei Abkühlung der aufkonzentrierten Lösung mit  $w_{2,\omega} = 0,25$

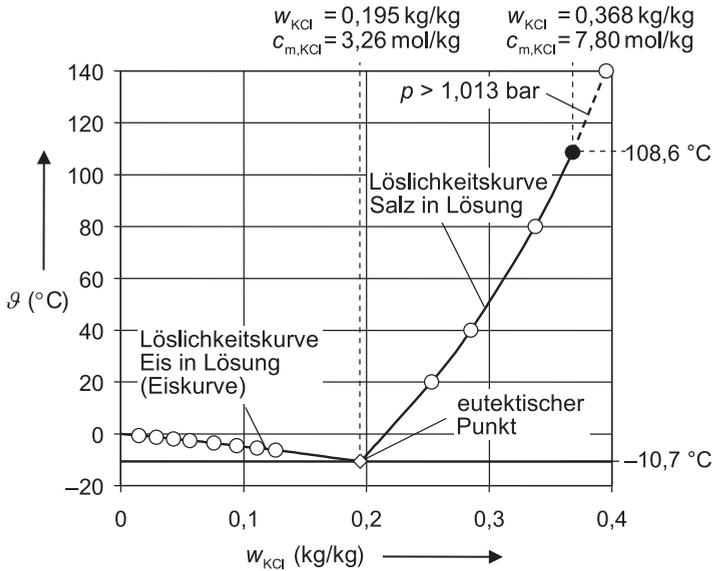


Abb. 1.18 Fest-Flüssig-Phasengleichgewicht des binären Systems Wasser Kaliumchlorid.

- Löslichkeitskurven bei  $p < 1,013 \text{ bar}$
- Löslichkeitskurven bei  $p > 1,013 \text{ bar}$
- Siedezustand der gesättigten Lösung bei  $p = 1,013 \text{ bar}$
- ◇ eutektischer Punkt
- experimentelle Daten zur Löslichkeit von Eis bzw. festem Kaliumchlorid in einer wässrigen Kaliumchloridlösung bei  $p = 1,013 \text{ bar}$  [1.10]

fallen ab einer Temperatur von  $17,9^\circ\text{C}$  Kaliumchloridkristalle als Bodenkörper aus.

### Aufgabe 1.11

#### Lösungsenthalpie, Kristallisationsenthalpie

Man berechne die differenzielle *Lösungsenthalpie* und die *Kristallisationsenthalpie* für das System Wasser-Kaliumchlorid, wenn die Löslichkeit des Kaliumchlorids in Wasser bei  $20^\circ\text{C}$   $0,338$  und bei  $40^\circ\text{C}$   $0,399$  kg Kaliumchlorid/kg Wasser beträgt und die Temperaturabhängigkeit der zu bestimmenden Enthalpien im interessierenden Temperaturintervall vernachlässigt wird.

#### Grundlagen und Lösungshinweise

Wird ein fester amorpher oder kristalliner Stoff in einem Lösungsmittel molekulardispers aufgelöst, so entsteht zunächst bei entsprechend hohem Überschuss an Lösungsmittel eine verdünnte homogene Lösung. Die verdünnte Lösung kann

bis zum Erreichen der Grenzlöslichkeit oder einfach Löslichkeit weiter Feststoff aufnehmen. Die gesättigte Lösung steht im Gleichgewicht mit einem ungelösten Bodenkörper aus Feststoff (vgl. auch Aufgabe 1.10).

Die Löslichkeit hängt bei einem betrachteten System Lösungsmittel-Gelöststoff von der Temperatur und vom molaren Kristalllösungsmittelanteil und damit von der Kristallmodifikation ab. Der Druck hat nur geringfügigen Einfluss auf die Löslichkeit von Feststoffen.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird durch die Löslichkeitskurve wiedergegeben (vgl. Abb. 1.18). In der Kristallisationspraxis drückt man die Löslichkeit meist als Massenbeladung  $X_m$  (kg gelöster Stoff/kg Lösungsmittel) des Lösungsmittels mit gelöstem Stoff aus (siehe Kapitel 7 und [1.1]). Die Auftragung der Sättigungsbeladung oder Löslichkeit  $X_{m,\text{sat}}$  als Funktion der Temperatur führt zum Temperatur-Löslichkeits-Diagramm mit  $X_{m,\text{sat}}(\vartheta)$  als der theoretischen Löslichkeitskurve oder Sättigungslinie. Die gleiche Information, allerdings in einem anderen Konzentrationsmaß, liegt auch im Fest-Flüssig-Phasengleichgewichtsdiagramm nach Abb. 1.18 vor.

In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur deutlich zu (z. B. Kaliumchlorid und Ammoniumnitrat). Es sind jedoch auch Salze bekannt, die eine nur schwache Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zeigen (z. B. Natriumchlorid) bzw. eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur aufweisen (z. B. Lithiumfluorid, *inverses Lösungsverhalten*).

Für die energetische Betrachtung des Lösungsvorgangs von Feststoffen in Lösungsmitteln bietet sich eine gedankliche Trennung in zwei Teilschritte an. Zunächst müssen die im Feststoff gebundenen Teilchen aus dem Feststoffverband entfernt und in einen flüssigen Zustand überführt werden. Dies entspricht einem endothermen Schmelzvorgang. Die nun als geschmolzener Reinstoff vorliegenden Teilchen werden anschließend im Lösungsmittel mit einer *Solvathülle* umgeben (*Solvatisierung* bzw. *Hydratisierung* im Falle von Wasser als Lösungsmittel). Da die Solvatisierung ein exothermer Vorgang ist, ergibt sich in Summe entweder ein endothermer oder exothermer Lösungsvorgang, je nachdem welcher Vorgang den größeren Beitrag liefert. Kaliumchlorid und Ammoniumnitrat lösen sich unter merklicher Abkühlung (Lösungsvorgang ist endotherm). Hingegen zeigt Natriumchlorid eine nur schwache endotherme Wärmetönung, und Lithiumchlorid löst sich unter deutlicher Erwärmung.

Die Kristallisation von Feststoffen aus Lösungen ist als der Umkehrvorgang zur Auflösung eines Feststoffes in einem Lösungsmittel zu verstehen. Ist die Auflösung eines Feststoffes in einem Lösungsmittel ein endothermer Vorgang, so ist die Kristallisation dieses Feststoffes aus dem Lösungsmittel ein exothermer Vorgang und umgekehrt. Geht man von einer gesättigten Lösung aus, so sind Lösungsenthalpie  $\Delta \bar{h}_{\text{dL},\text{sat}}$  und *Kristallisationsenthalpie*  $\Delta \bar{h}_{\text{K}}$  dem Betrag nach gleich, haben aber umgekehrte Vorzeichen.

$$\Delta \bar{h}_{\text{dL},\text{sat}} = -\Delta \bar{h}_{\text{K}} \quad (1.103)$$

Die *differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand*  $\Delta \bar{h}_{\text{dL},\text{sat}}$  ist jene Wärmetönung, die auftritt, wenn man isotherm ein Mol des zu lösenden Feststoffs

in einer großen Menge bereits gesättigter Lösung auflöst (Grenzfallbetrachtung). Die Kristallisationsenthalpie  $\Delta \bar{h}_k$  ist dann mit Gl. (1.103) über die differenzielle Lösungsenthalpie als wichtige Größe für die wärmetechnische Auslegung von Kristallisatoren zugänglich.

Die differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand  $\Delta \bar{h}_{dL,sat}$  hängt von der Temperatur bzw. von der Konzentration der Lösung und von der Kristallform des Gelöststoffes (Hydrathülle, Solvathülle) ab. Ist die Löslichkeitskurve  $X_{m,sat}(\vartheta)$  bzw.  $x_{sat}(\vartheta)$  des betrachteten Systems Feststoff-Lösungsmittel bekannt, so lässt sich die differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand aus jeweils zwei benachbarten Wertepaaren der Löslichkeitskurve näherungsweise wie folgt bestimmen

$$\frac{d \ln x_{sat}}{dT} = \frac{\Delta \bar{h}_{dL,sat}}{R \cdot T^2} \quad (1.104)$$

Eine Integration zwischen den Wertepaaren  $(T_1, x_{sat,1})$  und  $(T_2, x_{sat,2})$  liefert für die differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand  $\Delta \bar{h}_{dL,sat}$ , wenn man ihre Temperaturabhängigkeit im Intervall  $\Delta T_{12}$  vernachlässigt:

$$\Delta \bar{h}_{dL,sat} = \frac{\bar{R} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \left( \frac{x_{sat,2}}{x_{sat,1}} \right)}{T_2 - T_1} \quad (1.105)$$

### Lösungen, Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Stoffdaten: Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

20 °C  $X_{m,1} = 0,338$  kg KCl/kg Wasser

40 °C  $X_{m,2} = 0,399$  kg KCl/kg Wasser

### Differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand $\Delta \bar{h}_{dL,sat}$

Für die zwei gegebenen Wertepaare der Löslichkeitskurve werden zunächst die Sättigungsmolenbrüche  $x_{sat,1}$  und  $x_{sat,2}$  berechnet. Die Umrechnung von Massenbeladung in Molanteil geschieht mit den Beziehungen aus Tab. 1.2.

$$x_{sat} = \frac{n_{KCl,sat}}{n_{KCl,sat} + n_W} = \frac{1}{1 + \frac{n_W}{n_{KCl,sat}}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{KCl} \cdot m_W}{M_W \cdot m_{KCl,sat}}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{KCl}}{M_W} \cdot \frac{1}{X_{m,sat}}}$$

$$x_{sat,1} = 0,0755 \quad \text{und} \quad x_{sat,2} = 0,0879$$

Die differenzielle Lösungsenthalpie im Sättigungszustand  $\Delta \bar{h}_{\text{dL,sat}}$  ergibt sich sofort mithilfe von Gl. (1.105).

$$\begin{aligned}\Delta \bar{h}_{\text{dL,sat}} &= \frac{\bar{R} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{x_{\text{sat},2}}{x_{\text{sat},1}}\right)}{T_2 - T_1} \\ &= \frac{8,31447 \text{ kJ} \cdot 293,15 \text{ K} \cdot 313,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{0,0879}{0,0754}\right)}{\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot (313,15 - 293,15) \text{ K}} \\ &= 5854 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Die Kristallisationsenthalpie  $\Delta \bar{h}_{\text{K}}$  ergibt sich gemäß Gl. (1.103) aus  $\Delta \bar{h}_{\text{dL,sat}}$ :

$$\Delta \bar{h}_{\text{K}} = \Delta \bar{h}_{\text{dL,sat}} = -5854 \text{ kJ/kmol}$$

Der Auflösევorgang für Kaliumchlorid in Wasser ist dementsprechend endotherm, die Kristallisation verläuft exotherm.

### Aufgabe 1.12

#### Konsistenzprüfung, Trennfaktor (relative Flüchtigkeit)

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

- Man überprüfe die *Konsistenz der Daten* für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Binärsystems 2-Propanol (1)-Wasser (2) gemäß Tab. 1.7.
- Man berechne die *relative Flüchtigkeit* des 2-Propanol-Wasser-Gemisches als Funktion der Gemischzusammensetzung für die isothermen Datensätze bei 45 °C.

#### Grundlagen und Lösungshinweise Konsistenztests

Zur Überprüfung der *thermodynamischen Konsistenz*, d. h. der thermodynamischen Widerspruchsfreiheit, experimentell ermittelter, binärer Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht kann die Gibbs-Duhem'sche Gleichung in der folgenden Form herangezogen werden (siehe auch [1.1, 1.5] und [1.14]):

$$\frac{\bar{h}_{\text{M}}}{\bar{R} \cdot T} \cdot \frac{dT}{dx_1} - \underbrace{\frac{\bar{V}_{\text{M}}}{\bar{R} \cdot T}}_{\approx 0} \cdot \frac{dp}{dx_1} + x_1 \cdot \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + (1 - x_1) \cdot \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (1.106)$$

mit  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  als den Aktivitätskoeffizienten der Gemischkomponenten (1) und (2) und  $x_1$  als dem Molanteil der Gemischkomponente (1) in der flüssigen Phase (vgl. Aufgabe 1.7). Die *Gibbs-Duhem'sche Gleichung* in obiger Form besagt, dass die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  einer binären Mischung nicht unabhängig

voneinander sind. Ist die Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma_1 = \gamma_1(x_1)$  gegeben, so ist damit auch die Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma_2$  festgelegt.

Bei der Auswertung isothermer Daten fallen die beiden ersten Korrekturterme in Gl. (1.106) weg, da  $dT = 0$  ist und die Volumenänderung, die beim Mischen zweier Komponenten auftritt (Mischungsvolumen oder *Exzessvolumen*  $\bar{V}_M \approx 0$ ), in der Regel zu vernachlässigen ist.

Die *Mischungswärme* (*Exzessenthalpie*  $\bar{h}_M$ ) hingegen kann nicht generell vernachlässigt werden. Dies führt später zu einer etwas komplizierteren Auswertung der Daten [1.15].

Für isotherme Datensätze lassen sich aus Gl. (1.106) bezüglich der Auftragung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  über dem Molanteil  $x_1$  der Komponente (1) des Zweistoffgemisches folgende Forderungen ableiten:

- Die Kurven müssen stets über den ganzen Konzentrationsbereich entgegengesetzte Steigungen haben.
- Wenn die Kurven kein Maximum oder Minimum aufweisen, müssen die  $\gamma_i$ -Werte für beide Komponenten alle größer oder alle kleiner als eins sein.
- Aus einer Integration der Gl. (1.106) folgt unter Beachtung der Regeln zur partiellen Integration, dass die Fläche unter der  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ -Kurve gleich null sein muss.

$$\text{Isotherm } (T = \text{const.}) \quad I = \int_0^1 \ln \left( \frac{\gamma_1(x_1)}{\gamma_2(x_1)} \right) \cdot dx_1 \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.107)$$

Um zu quantifizieren, wie genau Gl. (1.107) erfüllt ist, setzt man den Wert des Integrals  $I$  ins Verhältnis zur Gesamtfläche  $G$  ober- und unterhalb der Nulllinie (siehe die beiden schraffierten Flächen in Abb. 1.22). Das Verhältnis  $V$  darf für konsistente Daten wenige Prozent nicht übersteigen.

$$\text{Isotherm } (T = \text{const.}) \quad V = \frac{I}{G} = \frac{\int_0^1 \ln \left( \frac{\gamma_1(x_1)}{\gamma_2(x_1)} \right) \cdot dx_1}{\int_0^1 \left| \ln \left( \frac{\gamma_1(x_1)}{\gamma_2(x_1)} \right) \right| \cdot dx_1} \quad (1.108)$$

Für den Fall isobarer Datensätze, die leider für die Beschreibung von thermischen Trennverfahren relevanter sind als isotherme Daten, muss Gl. (1.107) nicht notwendigerweise erfüllt sein. Herington [1.15] hat deshalb eine Abschätzmethode entwickelt, die die Bewertung isobarer Datensätze zulässt. Da in der Praxis Informationen über die Mischungswärme (*Exzessenthalpie*)  $\bar{h}_M$  häufig nicht verfügbar sind, führt Herington die Hilfsgröße  $J$  ein, die sich wie folgt berechnet:

$$\text{Isobar } (p = \text{const.}) \quad J = 1,5 \cdot \frac{|\Delta T_{0,\text{max}}|}{T_{0,\text{min}}} \quad (1.109)$$

Dabei ist  $T_{0,\text{min}}$  die Siedetemperatur der am niedrigsten siedenden Komponente bzw. bei Auftreten eines leicht siedenden Azeotrops die azeotrope Siedetemperatur in Kelvin.  $\Delta T_{0,\text{max}}$  ist die maximal auftretende Temperaturdifferenz entweder zwischen den Siedetemperaturen der beiden reinen Komponenten oder zwischen einer reinen Komponente und einem Azeotrop. Herington postuliert nun,

gestützt auf breite empirische Untersuchungen, dass die getesteten Daten wahrscheinlich konsistent sind, wenn gilt:

$$\text{Isobar } (p = \text{const.}) \quad V < J \quad (1.110)$$

Im Gegensatz zu Gl. (1.107), bei deren Erfüllung die thermodynamische Konsistenz der isothermen Daten feststeht, erlaubt Gl. (1.110) für isobare Daten keine absolut gültige, aber für die Praxis zufriedenstellende Aussage.

Die zur Durchführung der Konsistenztests benötigten Aktivitätskoeffizienten lassen sich aus den gegebenen Gleichgewichtsdaten mithilfe des erweiterten Raoult'schen Gesetzes für reale Gemische berechnen, denn es gilt:

$$p_i = p_{0,i} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (1.111)$$

Mit dem Dalton'schen Gesetz folgt unter der Annahme des Idealverhaltens in der Gasphase:

$$y_i = \frac{p_i}{p} \quad (1.112)$$

Mithilfe der Gln. (1.111) und (1.112) sind die *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i$  in Abhängigkeit des Molanteils  $x_i$  der betrachteten Komponente  $i$  direkt zugänglich.

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot p}{p_{0,i} \cdot x_i} \quad (1.113)$$

Hierin sind:

$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Gemischkomponente $i$
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Dampfphase
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der mit der Dampfphase im Gleichgewicht stehenden Flüssigphase
$p_{0,i}$	Dampfdruck der Komponente $i$ zur gewählten Bezugstemperatur $\vartheta$
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$
$p$	Gesamtdruck (Bezugsdruck)

### Trennfaktor

Der *Trennfaktor*  $\alpha$  für die Komponente 1 ist allgemein durch folgende Beziehung definiert

$$\alpha = \frac{Y_1}{X_1} \quad (1.114)$$

mit

$X_1$	Beladung der schweren Phase mit der Komponente (1)
$Y_1$	Beladung der leichten Phase mit der Komponente (1)

Für die Beschreibung eines binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts drückt man üblicherweise die Beladungen  $X_1$  und  $Y_1$  durch die Molanteile  $x_1$  und  $y_1$  aus, sodass gemäß Tab. 1.2 für den Trennfaktor des binären Gemisches  $\alpha_{12}$  folgt:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1} = \frac{y_1 \cdot (1 - x_1)}{(1 - y_1) \cdot x_1} \quad (1.115)$$

mit dem Index 1 für die leichter siedende und Index 2 für die schwerer siedende Komponente des Binärgemisches. Die Siedereihenfolge wird dabei anhand der Reinstoffsiedetemperatur bei Systemdruck festgelegt.

Der binäre Trennfaktor  $\alpha_{12}$  ist definitionsgemäß ein direktes Maß für die Trennwirksamkeit einer Trennstufe oder einer ganzen Trennanlage und deshalb von großer praktischer Bedeutung. Er hängt im Allgemeinen von der Temperatur, vom Druck und von der Phasenzusammensetzung ab.

Speziell bei der Destillation (siehe Kapitel 2 und [1.1]) spricht man von dem Trennfaktor  $\alpha_{12}$  auch als der *relativen Flüchtigkeit*. Die leichte Phase entspricht dabei der Dampfphase, die schwere Phase der Flüssigphase. Für die relative Flüchtigkeit eines Zweistoffgemisches ergibt sich aus der Definition des Trennfaktors nach Gl. (1.115) zusammen mit der Gl. (1.113) zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten:

$$\alpha_{12}(T, x_1) = \frac{\gamma_1(T, x_1) \cdot p_{0,1}(T)}{\gamma_2(T, x_1) \cdot p_{0,2}(T)} \quad (1.116)$$

wobei die Reinstoffdampfdrücke  $p_{0,i}$  von der Temperatur, die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  im Wesentlichen von der Temperatur und der Flüssigphasenzusammensetzung abhängig sind. Der Druckeinfluss ist bei Drücken unterhalb von 5 bar meist vernachlässigbar. Für Systeme, die ein ideales Phasengleichgewicht zeigen, d. h.  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ , vereinfacht sich Gl. (1.116) wie folgt:

$$\alpha_{12,\text{ideal}}(T) = \frac{p_{0,1}(T)}{p_{0,2}(T)} \quad (1.117)$$

## Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

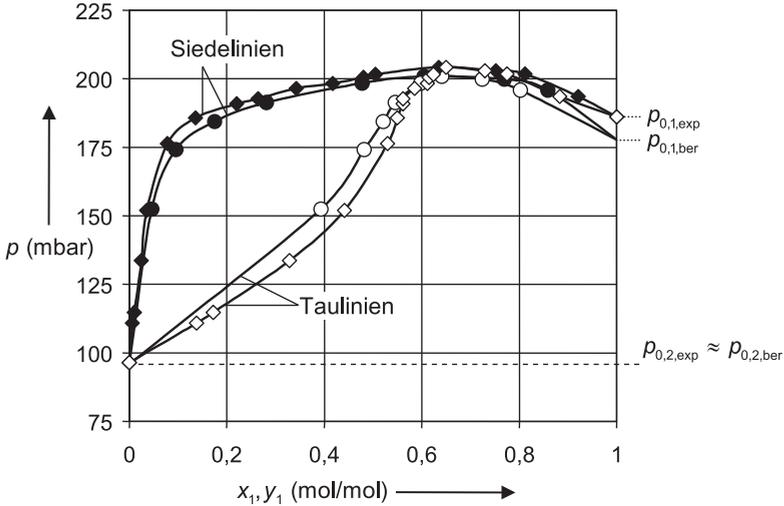
Prozessdaten: Binärsystem 2-Propanol (1)-Wasser (2),  
Arbeits Temperatur  $\vartheta = 45^\circ\text{C}$  bzw.  
Arbeitsdruck  $p = 1,013$  bar.

Stoffdaten: Gleichgewichtsdaten nach Tab. 1.7,  
Antoine-Parameter zur Berechnung der Reinstoffdampfdrücke:  
Dampfdruckgleichung:  $\log_{10}(p_{0,i}/p^\ominus) = A_i - B_i/(C_i + \vartheta/^\circ\text{C})$  mit  
 $p^\ominus = 1$  mbar,  
Temperatur  $\vartheta$  in ( $^\circ\text{C}$ ) und Parametern wie folgt [1.1] bzw. [1.5]:  
2-Propanol (1):  $A_1 = 9,003\ 19$ ;  $B_1 = 2010,330$ ;  $C_1 = 252,636$   
Wasser (2):  $A_2 = 8,196\ 25$ ;  $B_2 = 1730,630$ ;  $C_2 = 233,426$

Tab. 1.7 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) [1.5].

$\vartheta$ (°C)	$x_1$	$y_1$	$p$ (mbar)	$p_{0,1}$ (mbar)	$p_{0,2}$ (mbar)	$\gamma_1$ (-)	$\gamma_2$ (-)	$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ (-)	$\alpha_{12}$ (-)
Datensatz 1 (isotherm)									
45,05	0	0	95,9 <sup>a)</sup>	177,8	95,9				
	0,0462	0,3936	152,5			7,306	1,012	1,977	13,4
	0,0957	0,4818	174,1			4,929	1,041	1,555	8,7856
	0,1751	0,5211	184,4			3,086	1,117	1,016	5,1262
	0,2815	0,5455	191,3			2,085	1,262	0,502	3,0634
	0,4778	0,5981	198,4			1,397	1,593	-0,13	1,6265
	0,6046	0,6411	200,8			1,197	1,902	-0,46	1,1682
	0,7694	0,7242	199,9			1,058	2,494	-0,86	0,787
	0,8589	0,8026	195,9			1,029	2,859	-1,02	0,6679
	1	1	177,8 <sup>a)</sup>						
Datensatz 2 (isotherm)									
45,00	0	0	96,5	177,4	95,6				
	0,0061	0,138	110,8			14,133	1,005	2,643	26,085
	0,0101	0,1724	114,7			11,039	1,003	2,398	20,417
	0,0244	0,3285	133,6			10,141	0,962	2,356	19,56
	0,0357	0,4415	151,9			10,591	0,920	2,443	21,353
	0,0784	0,5301	176,3			6,721	0,940	1,967	13,261
	0,1359	0,55	185,7			4,237	1,012	1,432	7,7713
	0,2202	0,5611	190,9			2,743	1,124	0,892	4,5273
	0,2642	0,5611	192,7			2,307	1,202	0,652	3,5604
	0,3428	0,5857	196,5			1,893	1,296	0,379	2,7103
	0,4174	0,6115	198,3			1,638	1,383	0,169	2,197
	0,4802	0,6151	200,5			1,448	1,553	-0,07	1,7299
	0,5052	0,624	201,6			1,404	1,602	-0,13	1,6254
	0,635	0,65	204,1			1,178	2,047	-0,55	1,0675
	0,752	0,7296	202,9			1,110	2,314	-0,73	0,8898
	0,8118	0,7752	201,7			1,086	2,520	-0,84	0,7994
	0,9212	0,8836	193,5			1,046	2,990	-1,05	0,6493
	1	1	186,1						
Datensatz 3 (isobar)									
99,99 <sup>a)</sup>	0	0	1013	2005	1013				
86,40	0,045	0,407		1184,8	609,7	7,733	1,0317	2,014	14,566
82,85	0,124	0,497		1025,4	530,1	3,96	1,0973	1,283	6,9802
82,60	0,142	0,499		1014,9	524,8	3,507	1,127	1,135	6,0181
82,16	0,2	0,518		996,66	515,7	2,632	1,1835	0,799	4,2988
81,80	0,24	0,527		981,94	508,3	2,265	1,2403	0,602	3,5282
80,86	0,422	0,572		944,37	489,4	1,454	1,5326	-0,05	1,8305
80,62	0,465	0,59		934,98	484,7	1,375	1,6016	-0,15	1,6557
80,25	0,612	0,642		920,65	477,5	1,154	1,9573	-0,53	1,1369
80,13	0,714	0,7		916,05	475,2	1,084	2,236	-0,72	0,9346
80,23	0,77	0,743		919,88	477,1	1,063	2,3723	-0,8	0,8636
81,25	0,915	0,88		959,8	497,2	1,015	2,8764	-1,04	0,6812
82,55 <sup>a)</sup>	1	1		1013	523,9				

a) Werte mithilfe der Antoine-Dampfdruckgleichung berechnet, kein experimenteller Datenpunkt.

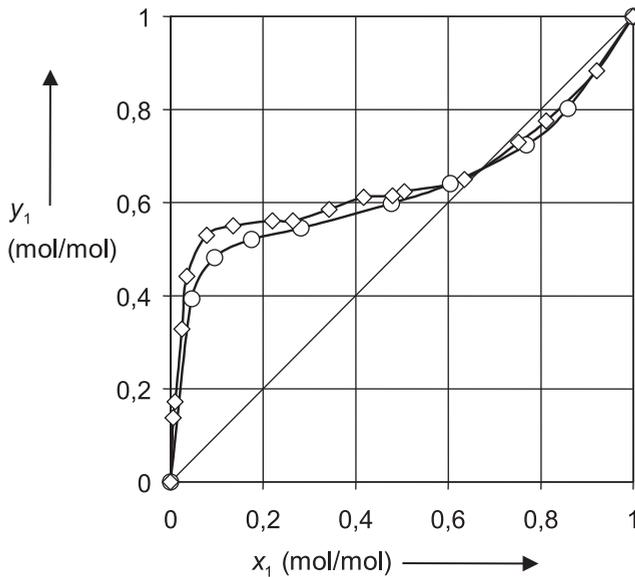


**Abb. 1.19** Siedediagramm für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 45 °C: Vergleich von zwei experimentellen Datensätzen [1.5].

—	Ausgleichskurven für die Siede- und Taulinien
●, ○	experimentelle Daten zu Siede- und Taulinie (Datensatz 1)
◆, ◇	experimentelle Daten zu Siede- und Taulinie (Datensatz 2)
$x_1$	(mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
$y_1$	(mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der dampfförmigen Phase
$p$	(mbar) Druck
$p_{0,i}$	(mbar) Reinstoffdampfdruck der Komponente $i$
exp, ber	Indizes zur Bezeichnung experimenteller bzw. berechneter Werte

In Tab. 1.7 sind zwei isotherme Datensätze für das *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht* im System 2-Propanol (1)-Wasser (2) für eine Temperatur von 45 °C vorhanden. Die Daten sind in grafischer Form in den Abb. 1.19 und 1.20 als Siedediagramm ( $p, x_1, y_1$ ) und als Gleichgewichtsdiagramm ( $x_1, y_1$ ) dargestellt, wobei die Messpunkte aus Gründen der Übersichtlichkeit durch Ausgleichskurven verbunden wurden. Am Siededruckmaximum in Abb. 1.19 erkennt man, dass es sich um ein Stoffgemisch mit einem leicht siedenden Azeotrop handelt. Mithilfe des Gleichgewichtsdiagramms (Abb. 1.20) kann die azeotrope Zusammensetzung zu  $x_{1,azeo} = 0,68$  mol/mol abgeschätzt werden.

Vergleicht man in Abb. 1.19 zu einem gewählten Druck die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Dampf- bzw. Flüssigphasen, so ergeben sich Abweichungen bis zu 5 mol-% absolut. Eine Aussage, welcher Datensatz vertrauenswürdiger ist, kann anhand des direkten Vergleichs der Daten mithilfe der Phasengleichgewichtsdiagramme nicht unmittelbar erfolgen. Einen Hinweis auf Ungereimtheiten in Datensatz 2 (rautenförmige Symbole) gibt die Abweichung zwischen dem gemessenen Reinstoffdampfdruck  $p_{0,1,exp}$  der Komponente (1) (Abb. 1.19) und dem Wert  $p_{0,1,ber}$ , der mithilfe der Antoine-Gleichung be-



**Abb. 1.20** Gleichgewichtsdiagramm für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 45 °C: Vergleich von zwei experimentellen Datensätzen [1.5].

- Ausgleichskurven für die Gleichgewichtsdaten
- experimentelle Daten (Datensatz 1)
- ◇ experimentelle Daten (Datensatz 2)
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
- $y_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol

rechnet wird. Der höhere Reinstoffdampfdruck weist unter Umständen auf eine Verunreinigung der Komponente (1) mit einem unbekanntem Leichtsieder hin, da die Druckabweichung nur bezüglich der Komponente (1) (2-Propanol) auftritt.

#### Konsistenzprüfung der isothermen Datensätze

Zur Konsistenzprüfung der beiden in Tab. 1.7 angegebenen isothermen Datensätze nach der beschriebenen Methode auf Basis der Gibbs-Duhem'schen Gleichung wird wie folgt vorgegangen (Zahlenwerte siehe Tab. 1.7):

- Berechnung der Reinstoffdampfdrücke  $p_{0,1}$  und  $p_{0,2}$  mithilfe der gegebenen Antoine-Parameter.
- Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  mit Gl. (1.113) unter Beachtung von  $x_2 = 1 - x_1$  und  $y_2 = 1 - y_1$ .
- Grafische Darstellung von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  als Funktion des Molanteils  $x_1$  von 2-Propanol und Überprüfung, ob alle Werte entweder größer oder kleiner eins sind (vgl. Abb. 1.21).
- Berechnung von  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ .

- Grafische Darstellung von  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  als Funktion des Molanteils  $x_1$  von 2-Propanol und Überprüfung des Flächenkriteriums nach Gl. (1.107) (vgl. schraffierte Flächen in Abb. 1.22).

Falls inkonsistente Daten vorliegen, erkennt man dies meist schon an starken Streuungen der Messwerte bei der Auftragung der Aktivitätskoeffizienten gegen die Zusammensetzung. Diese Streuungen treten insbesondere in den Konzentrationsrandbereichen ( $0,1 > x_1$  und  $0,9 < x_1$ ) zutage, da sich bei kleinen Absolutwerten des Molanteils  $x_1$  oder  $x_2$  Analyseungenauigkeiten besonders stark auswirken.

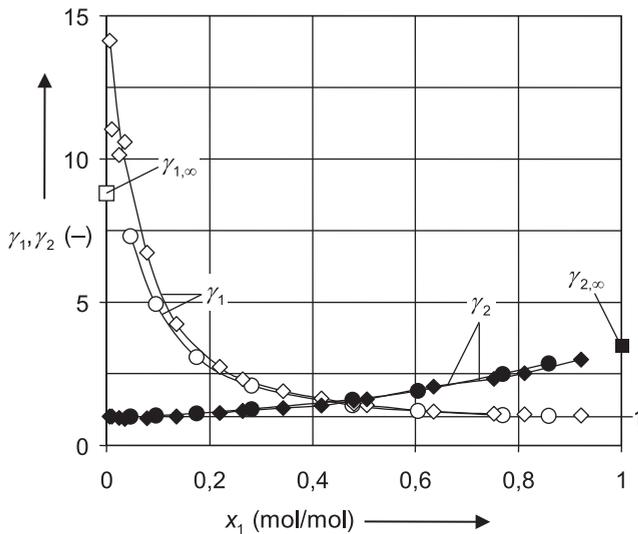
Es muss über die oben genannten Kriterien hinaus immer gelten:

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \quad \text{für } x_1 \rightarrow 1 \quad (1.118)$$

bzw.

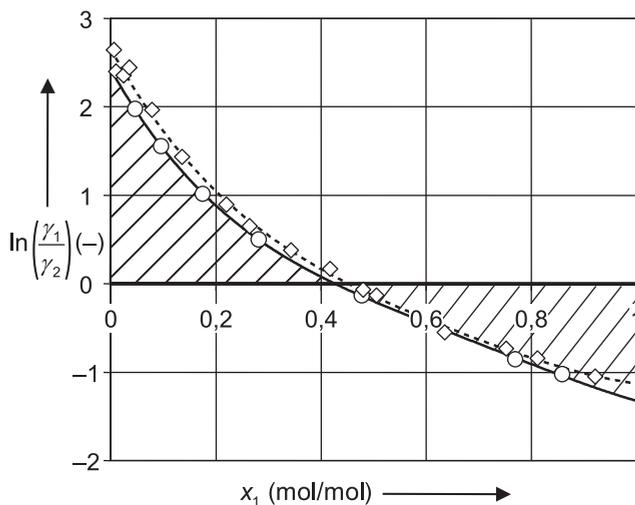
$$\gamma_2 \rightarrow 1 \quad \text{für } x_2 \rightarrow 1 \quad (1.119)$$

da für die reinen Komponenten die Abweichungen zum idealen Verhalten, die durch den Aktivitätskoeffizienten quantifiziert werden, verschwinden müssen.



**Abb. 1.21** Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 45 °C: Vergleich von zwei experimentellen Datensätzen [1.5].

- Ausgleichskurven für die Gleichgewichtslinien
- , ○ experimentelle Daten für die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (Datensatz 1)
- ◆, ◇ experimentelle Daten für die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (Datensatz 2)
- , □ experimentelle Daten für die Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma_{1,\infty}$  und  $\gamma_{2,\infty}$  [1.16]
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
- $\gamma_i, \gamma_{i,\infty}$  (-) Aktivitäts- bzw. Grenzaktivitätskoeffizient der Komponente  $i$



**Abb. 1.22** Konsistenzprüfung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 45 °C: Vergleich von zwei experimentellen Datensätzen [1.5].

- Ausgleichskurven für Datensatz 1 (Bezugskurve für schraffierte Flächen)
- Ausgleichskurve für Datensatz 2
- , ◇ experimentelle Daten (Datensatz 1 bzw. 2)
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
- $\gamma_i$  (-) Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$

Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall für beide Komponenten und für beide Datensätze gut erfüllt. Allerdings ergeben sich für Datensatz 2 teilweise Werte, die geringfügig unter eins liegen, was nach obigen Überlegungen physikalisch nicht sinnvoll ist.

Wenn die Komponenten in unendlicher Verdünnung vorliegen, ergibt sich üblicherweise ein Randextremwert für den sog. *Grenzaktivitätskoeffizienten*  $\gamma_{i,\infty}$ . Die aus unabhängigen Quellen [1.16] entnommenen Werte für die Grenzaktivitätskoeffizienten betragen für die betrachtete Temperatur von 45 °C  $\gamma_{1,\infty} = 8,8$  und  $\gamma_{2,\infty} = 3,5$ . Ein Grenzaktivitätskoeffizient von  $\gamma_{1,\infty} = 8,8$  besagt beispielsweise, dass die Komponente 1 in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel 2 einen 8,8-fach höheren Dampfdruck hat, als für den Fall eines idealen Phasengleichgewichtes zu erwarten wäre. Für Feinreinigungen mithilfe der Rektifikation ist es von erheblicher Bedeutung, wie gut die mithilfe des thermodynamischen Modells (z. B. NRTL) berechneten Grenzaktivitätskoeffizienten mit den realen Phasengleichgewichten übereinstimmen. Um die Wiedergabe der Grenzaktivitätskoeffizienten zu beurteilen, ist die grafische Auftragung des Aktivitätskoeffizienten über der Zusammensetzung (vgl. Abb. 1.21) sehr zu empfehlen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Extrapolation der Aktivitätskoeffizienten mit relativ großen Unsicherheiten behaftet ist. Falls genaue Werte für Grenzaktivitätskoeffizienten benötigt werden, so sollten diese möglichst direkt gemessen und nicht durch Extrapolation bestimmt werden. Dazu stehen geeignete Messverfahren zur Verfügung [1.16].

Abbildung 1.22 zeigt die zur Überprüfung des *Flächenkriteriums* benötigte Auftragung von  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  als Funktion des Molanteils  $x_1$ . Auch hier ergeben sich Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen. Die in Abb. 1.22 eingezeichneten schraffierten Flächen beziehen sich auf die Auswertung von Datensatz 1. Zur numerischen Berechnung der Flächen muss eine Ausgleichsfunktion vorhanden sein, die über den gesamten Konzentrationsbereich ( $0 < x_1 < 1$ ) definiert ist. Insbesondere muss sie die, in der Praxis mit einer gewissen Willkür verbundene, Extrapolation in die Konzentrationsrandbereiche zulassen. Da die experimentellen Daten aber gerade in den Randbereichen unsicher sind und meist streuen, ist auch die Extrapolation unsicher. Im vorliegenden Fall wurden die experimentellen Werte mithilfe der Funktion „Trendlinie“ in EXCEL durch ein Polynom vierten Grades angenähert, das anschließend bequem integriert werden kann. Dabei ergaben sich folgende Zusammenhänge:

Datensatz 1 (isotherm):

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 5,765 \cdot x_1^4 - 16,286 \cdot x_1^3 + 17,339 \cdot x_1^2 - 10,568 \cdot x_1 + 2,425$$

Datensatz 2 (isotherm):

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 5,721 \cdot x_1^4 - 15,453 \cdot x_1^3 + 16,784 \cdot x_1^2 - 10,839 \cdot x_1 + 2,658$$

Die Integration in den Grenzen  $x_1 = 0$  bis  $x_1 = 1$  liefert folgende Werte für das Integral  $I$  nach Gl. (1.107), die Gesamtfläche  $G$  oberhalb und unterhalb der Nulllinie und das relevante Flächenverhältnis  $V$  nach Gl. (1.108):

Datensatz 1:

$$I = 0,00217 \quad G = 0,80391 \quad (\text{mit Nullstelle } x_{1,0} = 0,42616) \quad V = 0,27\%$$

Datensatz 2:

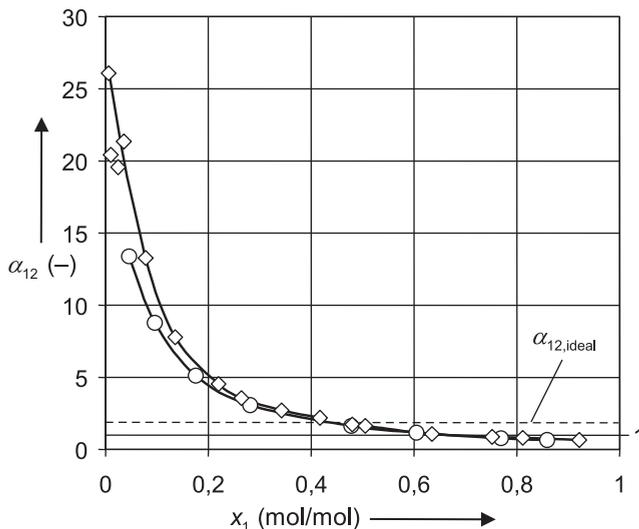
$$I = 0,11412 \quad G = 0,82822 \quad (\text{mit Nullstelle } x_{1,0} = 0,45187) \quad V = 13,78\%$$

Zur Auswertung der Gesamtfläche  $G$  wird die Nullstelle  $x_{1,0}$  der Ausgleichskurve benötigt. Diese findet man in einfacher Weise mit dem numerischen Werkzeug „Solver“, das in EXCEL verfügbar ist.

Die Anwendung des Flächenkriteriums belegt zweifelsfrei, dass Datensatz 1 thermodynamisch konsistent ist, wohingegen Datensatz 2, wie vorher anhand zahlreicher Indizien schon vermutet, nicht vertrauenswürdig ist.

### Relative Flüchtigkeit für die isothermen Datensätze

Die relative Flüchtigkeit  $\alpha_{12}$  wird mithilfe der gegebenen Phasengleichgewichtsdaten im Siedezustand ( $x_1, y_1$ ) aus Tab. 1.7 entweder nach Gl. (1.115) oder nach vorheriger Auswertung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  über Gl. (1.116) berechnet. Beide Wege liefern identische Ergebnisse, wobei der Weg über die Aktivitätskoeffizienten umständlicher ist.



**Abb. 1.23** Konzentrationsabhängigkeit des Trennfaktors (relative Flüchtigkeit) für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 45 °C: Vergleich von zwei experimentellen Datensätzen [1.5] und dem als ideal angenommenen Phasengleichgewicht.

- Ausgleichskurven für Datensatz 1 bzw. 2
- ideales Phasengleichgewicht
- , ◇ experimentelle Daten (Datensatz 1 bzw. 2)
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
- $\alpha_{12}$  (-) Trennfaktor bzgl. der Komponenten 1 und 2 (relative Flüchtigkeit)

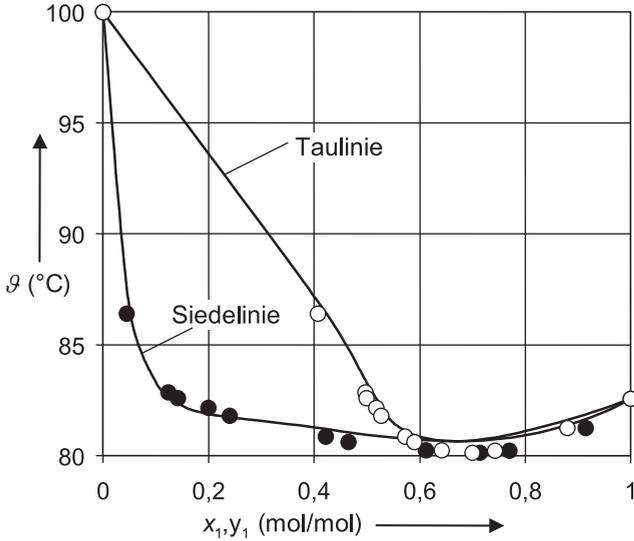
Abbildung 1.23 zeigt die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_1$ . Deutlich zu erkennen ist, dass sich der auf Basis der experimentellen Daten berechnete Trennfaktor vom Trennfaktor des als ideal betrachteten Systems unterscheidet, d. h., zur exakten Auslegung eines Trennverfahrens für das hier betrachtete System 2-Propanol-Wasser ist die Verwendung von Aktivitätskoeffizienten unabdingbar. Da im vorliegenden Fall isotherme Daten betrachtet werden, ist der Trennfaktor  $\alpha_{12,ideal} = p_{0,1}(T)/p_{0,2}(T) = 1,86$  für das als ideal betrachtete System über den gesamten Konzentrationsbereich konstant.

### Konsistenzprüfung des isobaren Datensatzes

Zur Konsistenzprüfung des in Tab. 1.7 angegebenen isobaren Datensatzes geht man zunächst analog zu den isothermen Datensätzen vor. Abbildung 1.24 zeigt die experimentellen Daten in einem isobaren Siedediagramm ( $\vartheta, x_1, y_1$ ) zusammen mit einer Korrelation basierend auf dem NRTL-Modell<sup>19)</sup>.

19) Zur Berechnung des Phasengleichgewichtes im System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei  $p = 1013$  mbar wurden folgende NRTL-Parameter verwendet [1.5]:

$$\begin{aligned} A_{12} &= -109,9859 \text{ kcal/kmol} \\ A_{21} &= 1843,2103 \text{ kcal/kmol} \\ \alpha_{12} &= 0,2875 \end{aligned}$$



**Abb. 1.24** Siedediagramm für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 1,013 bar: Vergleich eines experimentellen Datensatzes [1.5] mit Rechenergebnissen des NRTL-Modells.

- Siede- und Taulinien berechnet mit dem NRTL-Modell
- , ○ experimentelle Daten zu Siede- und Taulinie (Datensatz 3)
- $x_1, y_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase
- $\vartheta$  (°C) Temperatur

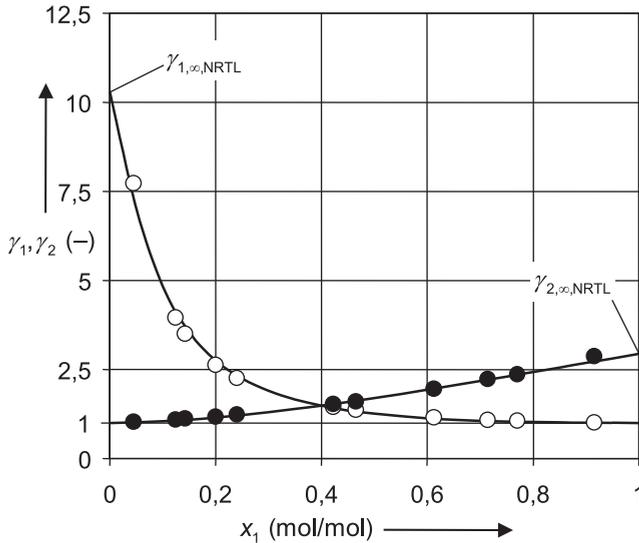
Die experimentellen Daten können befriedigend wiedergegeben werden, wobei die azeotrope Siedetemperatur vom verwendeten NRTL-Modell um 0,6 K überschätzt wird.

Abbildung 1.25 liefert für den isobaren Fall die Auftragung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  über dem Molanteil  $x_1$  der Komponente 1 in der flüssigen Phase zusammen mit den Rechenergebnissen des NRTL-Modells. Auch hier ist zu erkennen, dass die Daten sehr gut mit dem Modell wiedergegeben werden können. Außerdem erlaubt das Modell die unmittelbare Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma_{i;\infty}$ , d. h., das Modell ist in der Lage, den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten in die Konzentrationsrandbereiche zu extrapolieren, auch wenn dort keine experimentellen Daten vorliegen. Anzumerken ist allerdings, dass diese Extrapolation bei mangelnder Datenlage unsicher, aber auf jeden Fall thermodynamisch konsistent ist.

Die Anwendung des Flächenkriteriums für den isobaren Datensatz erfolgt in Abb. 1.26. Analog zur Auswertung der isothermen Datensätze wurden die experimentellen Daten zunächst durch ein Polynom vierten Grades angenähert. Dies führt zu folgendem Ergebnis:

Datensatz 3 (isobar):

$$\ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = 10,441 \cdot x_1^4 - 25,744 \cdot x_1^3 + 24,279 \cdot x_1^2 - 12,547 \cdot x_1 + 2,521$$



**Abb. 1.25** Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 1,013 bar: Vergleich eines experimentellen Datensatzes [1.5] mit Rechenergebnissen des NRTL-Modells.

—	Rechenergebnisse des NRTL-Modells
●, ○	experimentelle Daten für die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_1$ und $\gamma_2$ (Datensatz 3)
$x_1$	(mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
$\gamma_i, \gamma_{i,\infty,NRTL}$	(-) Aktivitätskoeffizient bzw. mit dem NRTL-Modell berechneter Grenzkoeffizient der Komponente $i$

Die Integration in den Grenzen  $x_1 = 0$  bis  $x_1 = 1$  liefert folgende Werte für das Integral  $I$  nach Gl. (1.107), die Gesamtfläche  $G$  oberhalb und unterhalb der Nulllinie und das relevante Flächenverhältnis  $V$  nach Gl. (1.108):

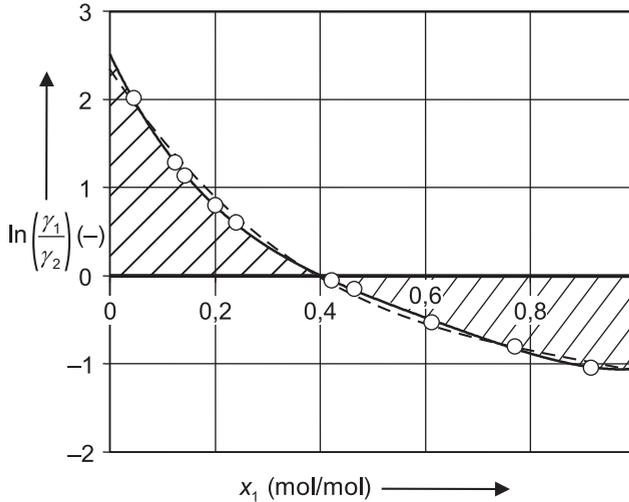
Datensatz 3:

$$I = 0,0073 \quad G = 0,76574 \quad (\text{mit Nullstelle } x_{1,0} = 0,40233) \quad V = 0,95\%$$

Die zur Berechnung der Hilfsgröße  $J$  nach Gl. (1.109) benötigte minimale Siedetemperatur  $T_{0,\min}$  entspricht im vorliegenden Fall der experimentell ermittelten azeotropen Siedetemperatur  $T_{0,\text{azeo}} = (80,13 + 273,15)$  K. Die maximale Siedepunktsdifferenz  $\Delta T_{0,\max}$  ergibt sich als Differenz zwischen der Reinstoffsiedetemperatur  $T_{0,2}$  der Komponente 2 (Wasser) und der azeotropen Siedetemperatur  $(100 - 80,13)$  K. Damit folgt:

$$J = 1,5 \cdot \frac{\Delta T_{0,\max}}{T_{0,\min}} = 1,5 \cdot \frac{(100 - 80,13) \text{ K}}{(273,15 + 80,13) \text{ K}} = 8,44\%$$

Damit ist der getestete Datensatz 3 wahrscheinlich konsistent, da  $V < J$ . Da das System 2-Propanol-Wasser keine ausgeprägte Mischungswärme  $\Delta \bar{h}_M$  zeigt, hätte man die gleiche Aussage auch nach dem einfacheren Flächenkriterium für iso-



**Abb. 1.26** Konsistenzprüfung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten für das System 2-Propanol (1)-Wasser (2) bei 1,013 bar: Vergleich eines experimentellen Datensatzes [1.5] mit Rechenergebnissen des NRTL-Modells.

- Ausgleichskurven für Datensatz 3 (Bezugskurve für schraffierte Flächen)
- - - Rechenergebnisse des NRTL-Modells
- experimentelle Daten (Datensatz 3)
- $x_1$  (mol/mol) Molanteil von 2-Propanol (1) in der flüssigen Phase
- $\gamma_i$  (-) Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$

therme Datensätze nach Gl. (1.107) erhalten<sup>20)</sup>. In der Praxis liegen Informationen über die Mischungswärme in der Regel aber nicht vor.

20) Korreliert man experimentelle Datensätze mit einem konsistenten thermodynamischen Modell (z. B. NRTL), so wird das Modell das Flächenkriterium für isotherme Daten nach Gl. (1.107) absolut (im Rahmen der Rundungsgenauigkeit) erfüllen. Beispiel: Datensatz 1 (isotherm) korreliert mit NRTL:

$$A_{12} = 27,7699 \text{ kcal/kmol}$$

$$A_{21} = 1335,2517 \text{ kcal/kmol}$$

$$\alpha_{12} = 0,2863$$

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 1,661 \cdot x_1^4 - 5,537 \cdot x_1^3 + 8,188 \cdot x_1^2 - 7,662 \cdot x_1 + 2,154$$

$$I = 0,0003$$

$$G = 0,78445 \text{ (mit Nullstelle } x_{1,0} = 0,42667)$$

$$V = 0,03\% \approx 0$$

Für isobare Datensätze gilt dies nicht. Selbst Datensätze, die mithilfe eines thermodynamisch konsistenten Modells erstellt wurden, liefern Werte für  $V > 0$ . Beispiel: Datensatz 3 (isobar) korreliert mit NRTL:

$$A_{12} = -109,9859 \text{ kcal/kmol}$$

$$A_{21} = 1843,2103 \text{ kcal/kmol}$$

$$\alpha_{12} = 0,2875$$

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 1,734 \cdot x_1^4 - 6,755 \cdot x_1^3 + 10,856 \cdot x_1^2 - 9,262 \cdot x_1 + 2,350$$

$$I = 0,0043$$

$$G = 0,78633 \text{ (mit Nullstelle } x_{1,0} = 0,39817)$$

$$V = 0,55\%$$

Die Auftragung des Trennfaktors für den isobaren Datensatz liefert ein ähnliches Bild wie für die isothermen Datensätze (Abb. 1.23). Zu beachten ist allerdings, dass unter isobaren Bedingungen der Trennfaktor eines idealen Systems  $\alpha_{12,\text{ideal}}$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_1$  nicht notwendigerweise konstant sein muss, da auch die Siedetemperatur für isobare Phasengleichgewichte nicht konstant ist. Es gilt zwar  $\alpha_{12,\text{ideal}} \neq f(x_1)$ , aber  $\alpha_{12,\text{ideal}} = \alpha_{12,\text{ideal}}(T) = p_{0,1}(T)/p_{0,2}(T)$ . Bei Komponentenpaarungen mit stark unterschiedlicher Steigung der Dampfdruckkurven kann dies erhebliche Auswirkungen haben.

### Aufgabe 1.13 Mindesttrennarbeit

Man berechne die spezifische *Mindesttrennarbeit*, die zum Abtrennen von Wasser (1) aus einer großen Menge 5, 10 und 25 massen-%iger Natriumchloridlösung (2) bei 32 bzw. 104 °C aufgebracht werden muss, wenn die Dampfdrücke der Lösungen bzw. von reinem Wasser bei Systemtemperatur bekannt sind (vgl. Tab. 1.8).

### Grundlagen und Lösungshinweise

Beim Mischen reiner Stoffe nimmt die Entropie zu. Die Entropie des Gemisches ist um die *Mischungsentropie*  $\Delta S_M$  größer als die Summe der Entropien der Reinstoffe vor dem Vermischen. Diese Entropiezunahme wird von einer entsprechenden Abnahme der Freien Energie  $\Delta F_M$  (isochores Mischen) bzw. der *Freien Enthalpie*  $\Delta G_M$  (isobares Mischen) begleitet. Sieht man von Druckverlusten in den Trenneinrichtungen ab, so laufen thermische Trennoperationen isobar ab. Die Änderung der Freien Enthalpie des Systems beim Mischen  $\Delta G_M$ , d. h. die freie Mischungsenthalpie, entspricht dann umgekehrt der zur Trennung des Gemisches in seine reinen Komponenten aufzuwendenden Mindesttrennarbeit  $W_{\min}$

$$W_{\min} = -\Delta G_M = -(\Delta H_M - T \cdot \Delta S_M) \quad (1.120)$$

mit  $\Delta H_M$  als der Mischungsenthalpie,  $T$  als der Arbeitstemperatur in Kelvin und  $\Delta S_M$  als der Mischungsentropie. Eine entsprechende Beziehung kann auch für die spezifische, auf eine Stoffmenge von 1 kmol bezogene, Mindesttrennarbeit formuliert werden:

$$\bar{w}_{\min} = -\Delta \bar{g}_M = -(\Delta \bar{h}_M - T \cdot \Delta \bar{s}_M) \quad (1.121)$$

Die spezifische freie Mischungsenthalpie  $\Delta \bar{g}_M$ , die beim Mischen von  $k$  Komponenten zu einem kmol einer realen Mischung auftritt, ist dabei

$$\Delta \bar{g}_M = \bar{R} \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \ln a_i < 0 \quad (1.122)$$

**Tab. 1.8** Daten zur Berechnung der Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min,1}$  zur Abtrennung von reinem Wasser (1) aus wässrigen Natriumchlorid (2)-lösungen.

Temperatur  $\vartheta = 32^\circ\text{C} \hat{=} 305,15\text{K}$

$w_2$ ((kg NaCl/kg Lösung) · 100 %)	$p_s$ (bar)	$a_1$ (-)	$\ln a_1$ (-)	$\bar{w}_{\min,1}$ (kJ/kmol)
0	$0,048 \hat{=} p_{0,1}(\vartheta = 32^\circ\text{C})$	1,00	0	0
5	0,047	0,98	-0,020	51
10	0,045	0,94	-0,062	157
25	0,039	0,81	-0,211	535

Temperatur  $\vartheta = 104^\circ\text{C} \hat{=} 377,15\text{K}$

$w_2$ ((kg NaCl/kg Lösung) · 100 %)	$p_s$ (bar)	$a_1$ (-)	$\ln a_1$ (-)	$\bar{w}_{\min,1}$ (kJ/kmol)
0	$1,167 \hat{=} p_{0,1}(\vartheta = 100^\circ\text{C})$	1,00	0	0
5	1,145	0,981	-0,019	60
10	1,110	0,951	-0,050	157
25	0,950	0,814	-0,206	637

$p_s$  – Dampfdruck der Lösung,

$p_{0,1}$  – Dampfdruck des reinen Lösungsmittels Wasser (1) bei Systemtemperatur,

$w_2$  – Massengehalt des Natriumchlorids (2) in der Lösung,

$a_1$  – Aktivität des Wassers(1) in der Lösung berechnet mit Gl. (1.125),

$\bar{w}_{\min,1}$  – Mindesttrennarbeit zur Abtrennung eines kmol Wasser (1) aus einer unendlichen großen Menge Salzlösung berechnet mit Gl. (1.126)

mit  $x_i$  und  $a_i$  als Molanteil bzw. Aktivität der Komponente  $i$ .  $\Delta\bar{g}_M$  ist im gesamten Konzentrationsbereich negativ. Die zur Zerlegung eines kmol des  $k$ -Komponentengemisches aufzuwendende Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min}$  ist dann

$$\bar{w}_{\min} = -\bar{R} \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \ln a_i > 0 \quad (1.123)$$

Die Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min}$  ist stets positiv, d. h., zur Trennung der Komponenten muss am System Arbeit verrichtet werden. Soll hingegen, wie in unserer Aufgabe gefordert, aus einer großen Menge einer Mischung nur eine reine Komponente  $i$  abgetrennt werden, so muss dazu pro kmol der Komponente  $i$  folgende Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min,i}$  geleistet werden:

$$\bar{w}_{\min,i} = -\bar{R} \cdot T \cdot \ln a_i \quad (1.124)$$

mit  $a_i$  als der Aktivität der abzutrennenden Komponente  $i$  im Ausgangsgemisch.

Die anderen Komponenten der Mischung leisten laut Gl. (1.124) keinen Beitrag, da sich deren Molanteil in der großen Menge der Ausgangslösung nicht ändert.

Entspricht die abzutrennende Komponente  $i$  dem Lösungsmittel (1) in einer Lösung, deren weitere Komponenten (2) praktisch keinen Dampfdruck aufweisen (z. B. Salze), so entspricht der Dampfdruck über der Lösung  $p_S$  genau dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $p_{0,1}$  mit der Aktivität  $a_1$  des Lösungsmittels. Die genannten Größen sind dann wie folgt über das Raoult'sche Gesetz für Lösungen verknüpft (siehe auch Gl. (1.97))

$$p_S = p_{0,1} \cdot a_1 \quad (1.125)$$

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Binärsystem Wasser (1)-Natriumchlorid (2), wässrige Natriumchloridlösungen mit 5, 10 und 25 massen-% NaCl bei 32 und 104 °C.

Stoffdaten: Dampfdruck der Salzlösung  $p_S(\vartheta)$  bei Prozesstemperatur  $\vartheta$ , Reinstoffdampfdruck von Wasser  $p_{0,1}(\vartheta)$  bei Prozesstemperatur  $\vartheta$  (Daten vgl. Tab. 1.8).

### Mindesttrennarbeit

Die spezifische Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min,1}$  zur Abtrennung eines kmol Wasser (1) aus einer unendlich großen Menge an Salzlösung lässt sich mithilfe der gegebenen Daten direkt mit Gl. (1.124) berechnen, wenn man die Aktivität  $a_1$  des Wassers aus Gl. (1.125) erhält (Ergebnisse siehe Tab. 1.8). Geht man davon aus, dass Wasser durch Abdampfen aus der Lösung abgetrennt wird, so entspricht die tatsächlich aufzuwendende Energie mindestens der Verdampfungsenthalpie des Wassers, wenn die Lösung bereits im Siedezustand vorliegt. Im Vergleich zur spezifischen Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min,1} = 637 \text{ kJ/kmol}$  zur Abtrennung von Wasser aus einer 25 massen-%igen Natriumchloridlösung bei 104 °C laut Tab. 1.8 liegt die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 104 °C ( $\Delta \bar{h}_{V,1} = 40\,500 \text{ kJ/kmol}$ ) um den Faktor 64 höher<sup>21)</sup>. Die Mindesttrennarbeit  $\bar{w}_{\min}$  ist also in der Regel wesentlich kleiner als die zur Gemischarbeit tatsächlich aufzuwendende Gesamtenergie. Deshalb werden energetische Effekte, die auf der Entropieerhöhung bei der Mischung von Komponenten beruhen

21) Bei der Abtrennung von Wasser aus Salzlösungen, z. B. zur Meerwasserentsalzung, kann durch mehrfache Nutzung der Verdampfungsenthalpie in hintereinander geschalteten Verdampferstufen, die jeweils mit den Brüden der vorhergehenden Stufe beheizt werden, ein Großteil der Verdampfungsenthalpie des Wassers zurückgewonnen und mehrfach genutzt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die

stromabwärts liegende Verdampferstufe bei einem tieferen Druck betrieben wird, damit zwischen den Brüden der Stufe  $n$  und der im Verdampfer  $(n + 1)$  siedenden Salzlösung ein ausreichend großes treibendes Temperaturgefälle herrscht. Dadurch reduziert sich der Energiebedarf einer  $n$ -stufigen Eindampfanlage überschlägig auf  $1/n$  des Energiebedarfs der einstufigen Anlage.

oder die Wärmetönung beim Mischen von Komponenten beschreiben, bei der Auslegung von thermischen Trennverfahren üblicherweise nicht berücksichtigt.

#### Aufgabe 1.14

#### Phasengleichgewicht Dampfphase-Flüssigphase für Einkomponentensysteme, kubische Zustandsgleichungen

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Berechnen Sie die *Dampfdruckkurve* von Kohlendioxid vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt unter Verwendung der kubischen Zustandsgleichungen nach *van der Waals* und *Peng-Robinson*.

#### Grundlagen und Lösungshinweise

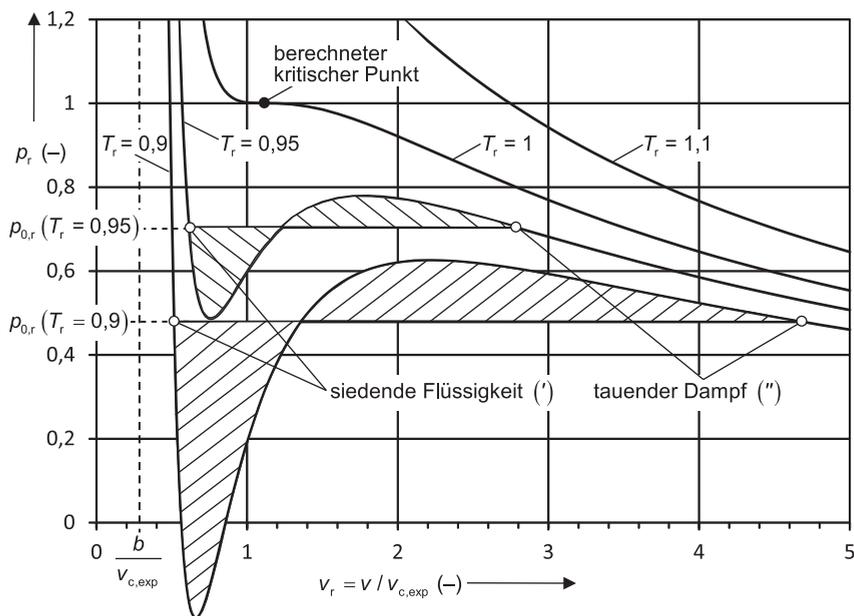
Kubische Zustandsgleichungen sind Modifikationen der Idealgasgleichung, die sowohl anziehende als auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Teilchen einbeziehen. Anders als die Idealgasgleichung sind sie in der Lage, sowohl die Eigenschaften der Gas- als auch der Flüssigphase zu beschreiben. Sie eignen sich deshalb prinzipiell auch zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Aus der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen *kubischen Zustandsgleichungen* werden hier exemplarisch die *van der Waals-Gleichung (vdW)* [1.21] als die älteste und einfachste Formulierung und als jüngerer Vertreter die *Peng-Robinson-Gleichung (PR)* [1.22] diskutiert.

$$\text{Idealgasgleichung: } p = \frac{R \cdot T}{v} \quad (1.126)$$

$$\text{van der Waals-Gleichung (vdW): } p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.127)$$

$$\text{Peng-Robinson-Gleichung (PR): } p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2 \cdot v \cdot b - b^2} \quad (1.128)$$

Zur Berücksichtigung der abstoßenden Wechselwirkungen wird mit dem Parameter  $b$  das *Eigenvolumen* (auch *Kovolumen*) der Teilchen definiert. Der *Energieparameter*  $a$ , für den bei der *Peng-Robinson-Gleichung* eine Temperaturabhängigkeit eingeführt wird, beschreibt die anziehenden Wechselwirkungen. Kubische Zustandsgleichungen sind *druckexplizit* formuliert, sodass sich mit ihnen sehr einfach Isothermen in einem  $p, v$ -Diagramm berechnen lassen, wenn das spezifische Volumen  $v$  als Laufvariable gewählt wird. In Abb. 1.27 sind vier Isothermen gezeigt, die mit der *Peng-Robinson-Gleichung* berechnet wurden. Zu beachten ist, dass zur Darstellung in Abb. 1.27 die reduzierten Größen eingeführt werden, d. h. die Absolutwerte für Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und spezifisches Volumen  $v$  sind auf die experimentell ermittelten Werte am *kritischen Punkt* normiert. Beispielsweise entspricht die Isotherme mit der reduzierten Temperatur  $T_r = T/T_{c,\text{exp}} = 1$



**Abb. 1.27** Druck-Volumen-Diagramm für Kohlendioxid mit vier Isothermen in den reduzierten Größen  $p_r = f(T_r, v_r)$  berechnet mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung, Flächengleichheit der schraffierten Bereiche.

- Isothermen
- Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtspunkte
- berechneter kritischer Punkt

genau der kritischen Temperatur  $T_c$ . Die Isotherme zur kritischen Temperatur  $T_c$  weist am kritischen Punkt eine waagrechte Tangente und einen Wendepunkt auf. Aus diesen Bedingungen lassen sich die beiden Werte  $a_c$  und  $b_c$  am kritischen Punkt eindeutig bestimmen, wenn zwei kritische Daten des betrachteten Stoffes vorliegen [1.23, z. B.]. Da das kritische Volumen  $v_c$  oftmals nicht oder nur ungenau vermessen ist, werden üblicherweise die kritische Temperatur  $T_c$  und der kritische Druck  $p_c$  verwendet.<sup>22)</sup>

Der Parameter  $b$  wird im Folgenden als konstant, d. h. temperaturunabhängig, angenommen ( $b = b_c$ ). Der Parameter  $a$  ist im Fall der *van der Waals*-Gleichung

22) Da zur Anpassung der Parameter  $a_c$  und  $b_c$  nur die realen, kritischen Daten  $T_{c,exp}$  und  $p_{c,exp}$  verwendet werden, kann das ggf. experimentell ermittelte kritische Volumen  $v_{c,exp}$  in der Regel nicht exakt durch die Zustandsgleichung wiedergegeben werden ( $v_{c,Zustandsgl.} \neq v_{c,exp}$ ). Vielmehr liegt das berechnete kritische Volumen bereits mit Wahl der Zustandsgleichung eindeutig fest. Mit der Peng-Robinson-Gleichung erhält man für das berechnete kritische Volumen

immer:  $v_{c,PR} = 0,3074 \cdot R \cdot T_c / p_c$ . Für die *van der Waals*-Gleichung ergibt sich stets:  $v_{c,vdW} = 0,375 \cdot R \cdot T_c / p_c$ . Die Tatsache, dass das spezifische Volumen am kritischen Punkt von kubischen Zustandsgleichungen nicht exakt wiedergegeben werden kann, ist eine modellinerente Schwäche. Man erkennt dies z. B. in Abb. 1.27 daran, dass der berechnete kritische Punkt nicht, wie zu erwarten, bei  $v_r = 1$ , sondern bei einem etwas größeren Wert liegt.

ebenfalls konstant ( $a = a_c$ ), im Fall der *Peng-Robinson*-Gleichung aber temperaturabhängig formuliert ( $a = a_c \cdot f(T)$ ). Dazu wird in Gl. (1.134) als weiterer, stoffspezifischer Parameter der *azentrische Faktor*  $\omega$  eingeführt [1.24], wodurch insbesondere eine genauere Wiedergabe der Dampfdruckkurve möglich wird.

$$\text{vdW: } b = b_c = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (1.129)$$

$$a = a_c = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \quad (1.130)$$

$$\text{PR: } b = b_c = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (1.131)$$

$$a = a_c \cdot f(T) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \cdot f(T) \quad (1.132)$$

mit

$$f(T) = \left[ 1 + f(\omega) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (1.133)$$

mit

$$f(\omega) = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (1.134)$$

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte treten bei Reinstoffen nur bei unterkritischen Temperaturen auf. Dabei ist es insbesondere interessant, zu einer vorgegebenen Temperatur  $T$  den entsprechenden Reinstoffdampfdruck  $p_0(T)$  zu berechnen. Dies gelingt durch Auswertung der *Gleichgewichtsbedingung* für das *stoffliche Gleichgewicht* der siedenden Flüssigphase (') und der tauenden Dampfphase (''), die die Gleichheit des *chemischen Potentials* in beiden gesättigten Phasen fordert:

$$\mu'(T, p_0) = \mu''(T, p_0) \quad (1.135)$$

Die Erzeugung einer gesättigten Dampfphase aus einer siedenden Flüssigkeit, d. h. die Verdampfung, stellt eine isotherme Zustandsänderung dar, bei der sich das chemische Potenzial wie folgt ändert:

$$d\mu = v \cdot dp \quad (1.136)$$

Die Integration vom Zustand (') zum Zustand (') liefert ein Kriterium zur Bestimmung des gesuchten Dampfdrucks  $p_0(T)$ , der in beiden Phasen gleich sein muss:

$$\mu'' - \mu' = 0 = \int_{p'_0}^{p''_0} v(p) \cdot dp \quad (1.137)$$

Die Auswertung von Gl. (1.137) ist analytisch nicht ohne Weiteres möglich, da die betrachteten druckexpliziten Zustandsgleichungen nicht nach dem spezifischen Volumen  $v = v(p)$  aufgelöst werden können. Mithilfe der Regel zur *partiellen Integration* [1.25]<sup>23)</sup> gelingt es jedoch, Gl. (1.137) in eine auswertbare Form zu überführen:

$$p_0 \cdot (v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p(v) \cdot dv \tag{1.138}$$

Das Integral auf der rechten Seite kann analytisch gelöst werden. Für die beiden betrachteten kubischen Zustandsgleichungen ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\text{vdW: } p_0 \cdot (v'' - v') = R \cdot T \cdot \ln \frac{v'' - b}{v' - b} + a \cdot \left( \frac{1}{v''} - \frac{1}{v'} \right) \tag{1.139}$$

$$\begin{aligned} \text{PR: } p_0 \cdot (v'' - v') &= R \cdot T \cdot \ln \frac{v'' - b}{v' - b} + \frac{a}{b \cdot \sqrt{2}} \\ &\cdot \ln \left( \frac{v'' + b \cdot (1 - \sqrt{2})}{v' + b \cdot (1 - \sqrt{2})} \cdot \frac{v' + b \cdot (1 + \sqrt{2})}{v'' + b \cdot (1 + \sqrt{2})} \right) \end{aligned} \tag{1.140}$$

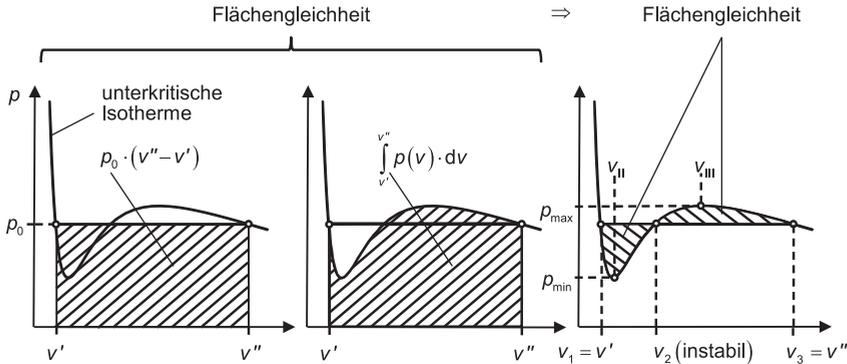
Die Formulierung nach Gl. (1.138) ist auch als *Maxwell'sches Flächenkriterium* (z. B. [1.23]) bekannt. Es kann in einem  $p, v$ -Diagramm nach Abb. 1.28 grafisch veranschaulicht werden.

Der gesuchte Dampfdruck für eine gegebene unterkritische Temperatur muss iterativ so angepasst werden, dass die Fläche des Rechtecks mit der Höhe  $p_0$  und der Breite  $(v'' - v')$  der Fläche unterhalb der Isotherme im Bereich  $v'$  bis  $v''$  entspricht. Dazu müssen in einem iterativen Verfahren zu jedem Schätzwert  $p_{0,\text{Start}}$  zunächst die drei Schnittpunkte mit der Isothermen, d. h. die drei Volumenlösungen, bestimmt werden. Die kleinste Lösung  $v_1$  entspricht dem spezifischen Volumen der Flüssigphase  $v'$ , die größte Lösung  $v_3$  dem der Dampfphase  $v''$ . Die mittlere Lösung  $v_2$  repräsentiert eine thermodynamisch irrelevante, instabile Phase, da hier bei einer isothermen Druckerhöhung das Volumen zunimmt.

Die Bestimmung des Dampfdrucks  $p_0$ , der zu einer gegebenen Temperatur das Maxwell'sche Flächenkriterium einhält, wird anhand von Ablaufschemata (Abb. 1.29 und 1.30) verdeutlicht.

23) Die Regel zur partiellen Integration kann im vorliegenden Fall wie folgt abgeleitet werden:  
 Produktregel der Differenzialrechnung:  
 $d(p_0 \cdot v) = p_0 \cdot dv + v \cdot dp_0$   
 Integration der drei Terme  
 von Zustand 1 zu Zustand 2:

$$\begin{aligned} \int_{(p_0 \cdot v)_1}^{(p_0 \cdot v)_2} d(p_0 \cdot v) &= [p_0 \cdot v]_{(p_0 \cdot v)_1}^{(p_0 \cdot v)_2} \\ &= \int_{v_1}^{v_2} p_0(v) \cdot dv + \underbrace{\int_{p_{0,1}}^{p_{0,2}} v(p_0) \cdot dp_0}_{=0 \text{ (vgl. Gl. (1.137))}} \end{aligned}$$



**Abb. 1.28** Veranschaulichung des Maxwell'schen Flächenkriteriums zur Ermittlung des Dampfdrucks  $p_0(T)$  in einem Druck-Volumen-Diagramm.

Zunächst wird ein geeigneter Startwert für den Druck benötigt (vgl. Abb. 1.28), für den sich bei isobarem Schnitt durch das  $p, v$ -Diagramm drei Volumenlösungen ergeben.

Der gesuchte Dampfdruck, der nur für unterkritische Temperaturen definiert ist, liegt immer zwischen den Druckextremwerten  $p_{\min}$  und  $p_{\max}$  der unterkritischen Isotherme (vgl. Abb. 1.28 rechts). Wird ein zu niedriger oder zu hoher Druckstartwert gewählt, so ergibt sich nur eine Volumenlösung, und das Flächenkriterium kann somit nicht angewandt werden. Der Startwert für die folgende Dampfdruckberechnung wird deshalb als Mittelwert der Druckextremwerte ( $p_{\min}$  und  $p_{\max}$ ) gewählt. Im Fall der vdW-Gleichung können die Druckextremwerte analytisch bestimmt werden. Dazu muss die Ableitung der vdW-Gleichung bei konstanter Temperatur zu null gesetzt werden:

$$\text{vdW: } \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0 = -\frac{R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a}{v^3} \quad (1.141)$$

Gl. (1.141) liefert ein kubisches Polynom in der Normalform:

$$\text{vdW: } v^3 - \underbrace{\frac{2 \cdot a}{R \cdot T}}_{a_2} \cdot v^2 + \underbrace{\frac{4 \cdot a \cdot b}{R \cdot T}}_{a_1} \cdot v - \underbrace{\frac{2 \cdot a \cdot b^2}{R \cdot T}}_{a_0} = 0 \quad (1.142)$$

Die Lösung kubischer Polynome ist analytisch mit der *Cardanischen Formel* [1.25] möglich. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem, welchen Wert die Größe  $D$  annimmt:

$$D = -n_1^3 + n_2^2 \quad (1.143)$$

mit Hilfsgrößen:

$$n_1 = \frac{a_2^2 - 3 \cdot a_1}{9} \quad (1.144)$$

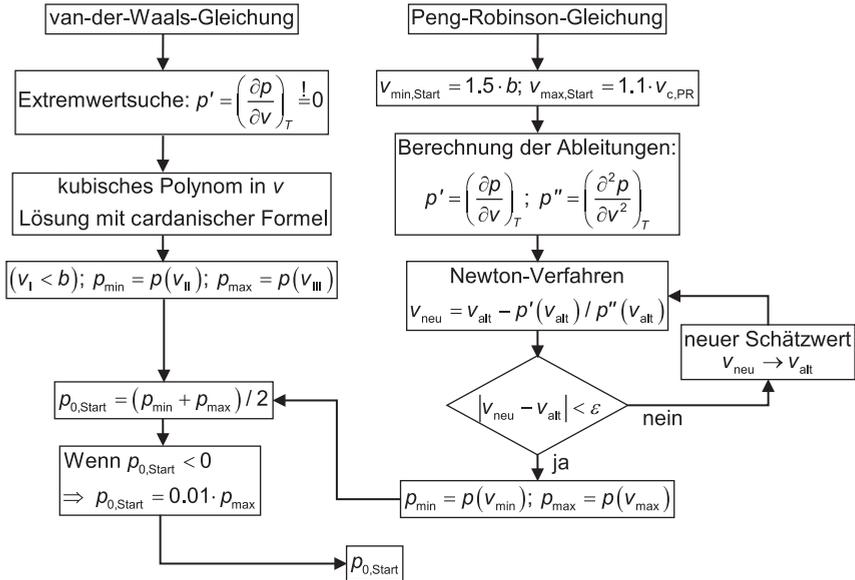


Abb. 1.29 Berechnungsablaufdiagramm zu Aufgabe 1.14: Ermittlung von Startwerten für den Dampfdruck  $p_{0,Start}(T)$  analytische Lösung für die *van der Waals*-Gleichung (links) und iterative Lösung für die Peng-Robinson-Gleichung (rechts). Jeder Block symbolisiert einen Berechnungsschritt für die in ihm enthaltene Größe.

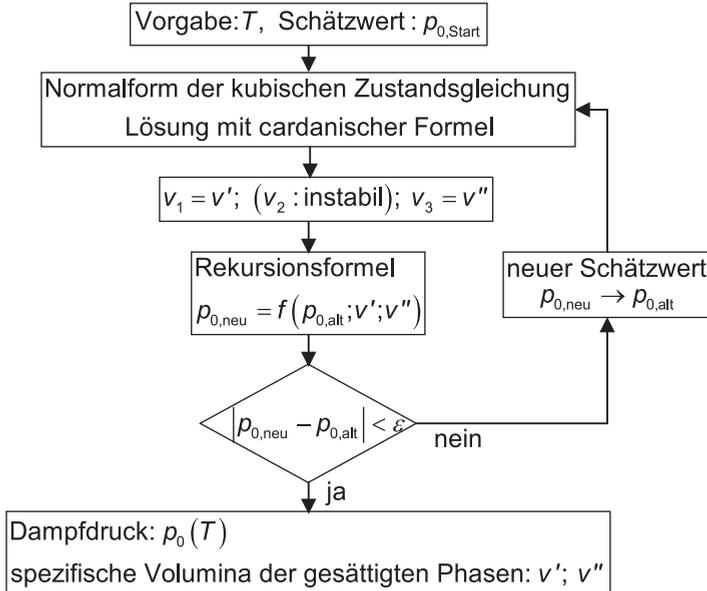


Abb. 1.30 Berechnungsablaufdiagramm zu Aufgabe 1.14: Ermittlung des Dampfdrucks  $p_0(T)$ . Jeder Block symbolisiert einen Berechnungsschritt für die in ihm enthaltene Größe.

$$n_2 = \frac{2 \cdot a_2^3 - 9 \cdot a_1 \cdot a_2 + 27 \cdot a_0}{54} \quad (1.145)$$

$$n_3 = \arccos\left(\frac{n_2}{\sqrt{n_1^3}}\right) \quad (1.146)$$

Ist  $D < 0$ , so besitzt das Polynom drei reelle Lösungen. Dies ist bei unterkritischen Temperaturen immer der Fall, da die unterkritische Isotherme im Zweiphasengebiet immer ein lokales Minimum und Maximum aufweist (vgl. Abb. 1.27 und 1.28).<sup>24)</sup>

Die drei Lösungen lauten:

$$v_I = -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos\left(\frac{n_3}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (1.148)$$

$$v_{II} = -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos\left(\frac{n_3 - 2 \cdot \pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (1.149)$$

$$v_{III} = -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos\left(\frac{n_3 + 2 \cdot \pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (1.150)$$

Die kleinste der drei Lösungen  $v_I$  ist kleiner als das Kovolumen  $b$  und damit physikalisch irrelevant. Die nächstgrößere Lösung  $v_{II}$  liefert das Druckminimum  $p_{\min} = p(v_{II})$  und die dritte Lösung das Druckmaximum  $p_{\max} = p(v_{III})$  (vgl. Abb. 1.28 rechts).

Damit kann der Mittelwert der Druckextremwerte als guter Startwert  $p_{0,\text{Start}}$  für die anschließende Suche nach dem Dampfdruck berechnet werden, wobei garantiert ist, dass dabei drei Volumenlösungen gefunden werden.

$$p_{0,\text{Start}} = \frac{p_{\min} + p_{\max}}{2} \quad (1.151)$$

Falls Gl. (1.151) negative Werte liefert<sup>25)</sup>, dann gilt:

$$p_{0,\text{Start}} = 0,01 \cdot p_{\max} \quad (1.152)$$

Für die *Peng-Robinson*-Gleichung können die Druckextremwerte nicht analytisch bestimmt werden, da die Ableitung  $(\partial p / \partial v)_T = 0$  ein Polynom vierten Grades liefert. Die Bestimmung der Extremwerte erfolgt deshalb iterativ mit dem

24) Ist  $D > 0$  so erhält man nur eine Lösung.

$$v = \sqrt[3]{-n_2 + \sqrt{D}} + \frac{n_1}{\sqrt[3]{-n_2 + \sqrt{D}}} - \frac{a_2}{3} \quad (1.147)$$

25) Kubische Zustandsgleichungen liefern bei Temperaturabsenkung ausgehend von der kritischen Temperatur spätestens bei einer reduzierten Temperatur  $T_r$  von 0,8, in begrenzten Bereichen für das spezifische Volumen, negative Drücke (vgl. Isotherme zu  $T_r = 0,9$  in Abb. 1.27). Diese sind jedoch für die Dampfdruckbestimmung physikalisch nicht relevant.

*Newton-Verfahren* [1.25]. Dazu wird neben der ersten Ableitung  $(\partial p/\partial v)_T = p'$  auch die zweite Ableitung  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = p''$  benötigt.

$$p' = -\frac{R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a \cdot (v-b)}{(v+2 \cdot v \cdot b - b^2)} \quad (1.153)$$

$$p'' = \frac{2 \cdot R \cdot T}{(v-b)^3} + 2 \cdot a \cdot \left[ \frac{1}{(v+2 \cdot v \cdot b - b^2)^2} - \frac{4 \cdot (v+b)^2}{(v+2 \cdot v \cdot b - b^2)^3} \right] \quad (1.154)$$

Bessere Schätzwerte  $v_{\text{neu}}$  für die Nullstelle der Funktion  $(\partial p/\partial v)_T = p'(v)$  ergeben sich iterativ mit der Vorgabe eines Startwerts  $v_{\text{alt}}$ :

$$v_{\text{neu}} = v_{\text{alt}} - \frac{p'(v_{\text{alt}})}{p''(v_{\text{alt}})} \quad (1.155)$$

Als Startwert für das Volumen des Druckminimums wird  $v_{\text{Start}} = 1,5 \cdot b$  gewählt. Zur Bestimmung des Druckmaximums wählt man  $v_{\text{Start}} = 1,1 \cdot v_c$ . Das in Abb. 1.29 rechte Seite, gezeigte Ablaufschema wird zweimal durchlaufen, jeweils einmal zur Bestimmung des Druckminimums und des Druckmaximums.<sup>26)</sup>

Mit dem nun vorliegenden Startwert für den Dampfdruck  $p_{0,\text{Start}}$  können die Gln. (1.139) bzw. (1.140) zur Auswertung des Maxwell'schen Flächenkriteriums gelöst werden. Wie das Ablaufschema nach Abb. 1.30 zeigt, ist dies jedoch nur iterativ möglich. Zunächst werden für den Druckstartwert die drei Volumenlösungen wiederum mit der Cardanischen Formel [1.25] berechnet (vgl. Gln (1.143)–(1.150)). Dazu werden die Zustandsgleichungen in die Normalform überführt.

$$\text{vdW: } v^3 - \underbrace{\frac{p \cdot b + R \cdot T}{p}}_{a_2} \cdot v^2 + \underbrace{\frac{a}{p}}_{a_1} \cdot v - \underbrace{\frac{a \cdot b}{p}}_{a_0} = 0 \quad (1.156)$$

$$\begin{aligned} \text{PR: } v^3 + \underbrace{\frac{p \cdot b - R \cdot T}{p}}_{a_2} \cdot v^2 + \underbrace{\frac{-3 \cdot p \cdot b^2 - 2 \cdot b \cdot R \cdot T + a}{p}}_{a_1} \cdot v \\ + \underbrace{\frac{p \cdot b^3 + R \cdot T \cdot b^2 - a \cdot b}{p}}_{a_0} = 0 \end{aligned} \quad (1.157)$$

Eine sehr gut konvergierende Lösungsmethode ist im vorliegenden Fall eine rekursive Berechnung verbesserter Werte  $p_{0,\text{neu}}$  für den gesuchten Dampfdruck  $p_0$  ausgehend von den Volumenwerten des vorherigen Berechnungsschritts  $v'_{\text{alt}}$  und  $v''_{\text{alt}}$ . Exemplarisch wird hier die Rekursionvorschrift für die Berechnung mit der

26) Das Druckminimum liegt bei Werten für das spezifische Volumen zwischen dem Eigenvolumen  $b$  und dem kritischen Volumen  $v_c$ . Das Druckmaximum liegt rechts vom kritischen Volumen. Das kritische Volumen für die PR-Gleichung ist stoffunabhängig stets  $v_{c,\text{PR}} = 0,3074 \cdot R \cdot T_c / p_c$  bzw.  $Z_{c,\text{PR}} = p_c \cdot v_{c,\text{PR}} / R \cdot T_c = 0,3074$ . Werte für den kritischen Realgasfaktor  $Z_c$  unterscheiden sich je nach Zustandsgleichung (vdW, PR etc.) leicht.

van der Waals-Gleichung aufgeführt, die sich durch Umformung aus Gl. (1.139) ergibt:

$$\text{vdW: } p_{0,\text{neu}} = \frac{\int_{v'_{\text{alt}}}^{v''_{\text{alt}}} p(v) \cdot dv}{v''_{\text{alt}} - v'_{\text{alt}}} = \frac{R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{v''_{\text{alt}} - b}{v'_{\text{alt}} - b} \right) + a \cdot \left( \frac{1}{v'_{\text{alt}}} - \frac{1}{v''_{\text{alt}}} \right)}{v''_{\text{alt}} - v'_{\text{alt}}} \quad (1.158)$$

Eine alternative Methode zur Berechnung eines Phasengleichgewichtes ist die Auswertung der *Isofugazitätsbedingung*:

$$f'_i = f''_i \quad (1.159)$$

Die Isofugazitätsbedingung besagt, dass für jede Komponente  $i$  jeweils die *Fugazität*  $f_i$  in den Gleichgewichtsphasen ( $'$ ) und ( $''$ ) gleich sein muss. Die Fugazität  $f_i$ , ursprünglich von Lewis [1.26] eingeführt, ist als *korrigierter Partialdruck*  $p_i$  zu verstehen. Für das hier betrachtete Einkomponentensystem entspricht der Partialdruck  $p_i$  dem Gesamtdruck  $p$  ( $y_i = y = 1$ ). Der Zusammenhang zwischen Partialdruck und Fugazität wird durch den *Fugazitätskoeffizienten*  $\varphi_i$  nach folgender Gleichung hergestellt:

$$f_i = \varphi_i(T, p, \bar{y}) \cdot p_i = \varphi_i(T, p, \bar{y}) \cdot y_i \cdot p \quad (1.160)$$

Da in den Gleichgewichtsphasen auch der Druck gleich sein muss, vereinfachen sich die Gln. (1.159) und (1.160) für einen Reinstoff wie folgt:

$$f' = f'' \Rightarrow p' \cdot \varphi' = p'' \cdot \varphi'' \Rightarrow \varphi' = \varphi'' \quad (1.161)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i(T, v(p), \bar{x})$  ist abhängig von Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und für ein Gemisch von der Zusammensetzung der betrachteten Phase  $\bar{x}$ . Er kann bei Vorliegen einer druckexpliziten Zustandsgleichung für einen Reinstoff wie folgt berechnet werden:<sup>27)</sup>

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln Z - \int_{v \rightarrow \infty}^v (Z - 1) \cdot \frac{dv}{v} \quad (1.162)$$

Dabei ist  $Z$  der *Realgasfaktor*:

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \quad (1.163)$$

Die Auswertung von Gl. (1.162) ergibt für die betrachteten Zustandsgleichungen [1.27]:

$$\begin{aligned} \text{vdW: } \ln \varphi &= Z - 1 - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a}{R \cdot T \cdot v} \\ &= \frac{b}{v - b} - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T \cdot v} \end{aligned} \quad (1.164)$$

27) Die Berechnungsgleichungen für den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i(T, v(p), \bar{x})$  für Gemische werden in Aufgabe 1.15 in Gln. (1.175) und (1.176) vorgestellt.

$$\text{PR: } \ln \varphi = Z - 1 - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4 \cdot b \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left[ \frac{1 + \frac{b}{v} \cdot (1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{b}{v} \cdot (1 - \sqrt{2})} \right] \quad (1.165)$$

Zur Auswertung der Isofugazitätsbedingung benötigt man zunächst wieder einen Startwert für den gesuchten Druck, der wie zuvor nach Abb. 1.29 generiert werden kann. Damit ergeben sich die spezifischen Volumina der Gleichgewichtsphasen ( $'$ ) und ( $''$ ). Sind diese bekannt, so können die Fugazitätskoeffizienten der Gleichgewichtsphasen  $\varphi'$  und  $\varphi''$  bestimmt werden. Stimmen die beiden Fugazitätskoeffizienten nicht überein, so muss der Startwert für den Dampfdruck modifiziert werden. Dies kann z. B. mit dem EXCEL SOLVER geschehen, wobei als Zielfunktion  $\text{abs}(\ln(\varphi'/\varphi''))$  minimiert wird.

Beide Berechnungsmethoden, d. h. sowohl die Auswertung des Siedegleichgewichts mit dem Maxwell'schen Flächenkriterium als auch die Anwendung des Isofugazitätskriteriums, liefern exakt das gleiche Ergebnis für den Dampfdruck. Das Flächenkriterium lässt sich allerdings nur auf Reinstoffe anwenden, da hierbei beide Gleichgewichtsphasen die gleiche Zusammensetzung haben müssen. Für Mehrkomponentenmischung unterscheiden sich die Konzentrationen der Gleichgewichtsphase, sodass dann auf die universelle Methode der Isofugazität zurückgegriffen werden muss (vgl. Aufgabe 1.15).

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Stoffdaten: kritische Daten und weitere Stoffwerte von Kohlendioxid [1.3]:  
 $T_c = 30,98^\circ\text{C} \hat{=} 304,13 \text{ K}$ ,  $p_c = 73,77 \text{ bar}$ ,  $\rho_c = 467,6 \text{ kg/m}^3$  bzw.  
 $v_c = 0,09411 \text{ m}^3/\text{kmol}$   
 azentrischer Faktor:  $\omega = 0,223$   
 Tripelpunkttemperatur:  $T_{\text{TP}} = -56,56^\circ\text{C} \hat{=} 216,59 \text{ K}$   
 Molmasse:  $M = 44,01 \text{ kg/kmol}$   
 universelle Gaskonstante:  $\bar{R} = 8,31447 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$

Zur Berechnung von Reinstoffdampfdrücken  $p_0(T)$  in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von *kubischen Zustandsgleichungen* bestimmt man zunächst die stoffspezifischen Parameter  $a$  und  $b$ . Diese unterscheiden sich je nach gewählter Zustandsgleichung. Exemplarisch werden hier die Zustandsgleichungen nach *van der Waals* und nach *Peng-Robinson* ausgewertet. Die Temperatur  $T$  wird beispielhaft zu  $0^\circ\text{C}$  gewählt, was einer reduzierten Temperatur  $T_r = T/T_{c,\text{exp}} = 0,898 \approx 0,9$  entspricht. Für die *van der Waals*-Zustandsgleichung entsprechen die Werte für  $a$  und  $b$  denjenigen am kritischen Punkt. Man berech-

net sie mit den Gln. (1.129) und (1.130)

$$\begin{aligned}
 \text{vdW: } b &= b_c = 0,125 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \\
 &= 0,125 \cdot \frac{8,31447 \cdot (273,15 + 30,98)}{73,77 \cdot 10^5} \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{N}} \\
 &= 4,2847 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 a &= a_c = 0,42188 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \\
 &= \frac{27}{64} \cdot \frac{8,31447^2 \cdot (273,15 + 30,98)^2}{73,77 \cdot 10^5} \cdot \frac{\text{J}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{m}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{N}} \\
 &= 0,36567 \cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}
 \end{aligned}$$

Für die Peng-Robinson-Gleichung weist der Parameter  $a$  eine Temperaturabhängigkeit auf (Gln. (1.131)–(1.134)).

$$\begin{aligned}
 \text{PR: } b &= b_c = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} = 2,6668 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 a &= a_c \cdot f(T) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \cdot f(T) \\
 &= 0,39632 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}} \cdot 1,0751 = 0,42610 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 f(T) &= \left[ 1 + f(\omega) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\
 &= \left[ 1 + 0,70514 \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{273,15}{273,15 + 30,98}} \right) \right]^2 = 1,0751
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 f(\omega) &= 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \\
 &= 0,37464 + 1,54226 \cdot 0,223 - 0,26992 \cdot 0,223^2 = 0,70514
 \end{aligned}$$

Zur iterativen Suche des Dampfdrucks  $p_0(T)$  zur gewählten Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  muss zunächst ein geeigneter Druckstartwert  $p_{0,\text{start}}$  ermittelt werden. Dieser muss sicherstellen, dass der isobare Schnitt der Isotherme drei Volumenlösungen liefert. Geeignete Druckstartwerte liegen zwischen den lokalen Druckextremwerten der Isotherme (vgl. Abb. 1.28 rechts). Für die *van der Waals*-Gleichung führt die Suche nach den Druckextremwerten, die beide eine horizontale Tangente aufweisen, auf ein Polynom dritten Grades, das mit der Cardanischen Formel gelöst

werden kann (Gl. (1.142)).

$$\begin{aligned} \text{vdW: } 0 &= v^3 - \underbrace{\frac{2 \cdot a}{R \cdot T}}_{a_2} \cdot v^2 + \underbrace{\frac{4 \cdot a \cdot b}{R \cdot T}}_{a_1} \cdot v - \underbrace{\frac{2 \cdot a \cdot b^2}{R \cdot T}}_{a_0} \\ 0 &= v^3 - 3,2202 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \cdot v^2 + 2,7596 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \cdot v \\ &\quad - 5,9120 \cdot 10^{-13} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^3 \end{aligned}$$

Da die Größe  $D$  nach Gl. (1.143) negativ ist, ergeben sich wunschgemäß drei reelle Volumenlösungen für die Stellen mit den Extremwerten.

$$\begin{aligned} D &= -n_1^3 + n_2^2 = [-(2,3235 \cdot 10^{-9})^3 + (-5,1317 \cdot 10^{-14})^2] \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^6 \\ &= -9,9103 \cdot 10^{-27} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^6 < 0 \end{aligned}$$

Mit den Hilfsgrößen nach Gln. (1.144)–(1.146):

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{a_2^2 - 3 \cdot a_1}{9} = \frac{(-3,2202 \cdot 10^{-4})^2 - 3 \cdot 2,7596 \cdot 10^{-8}}{9} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \\ &= 2,3235 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \\ n_2 &= \frac{2 \cdot a_2^3 - 9 \cdot a_1 \cdot a_2 + 27 \cdot a_0}{54} \\ &= \frac{2 \cdot (-3,2202 \cdot 10^{-4})^3 - 9 \cdot 2,7596 \cdot 10^{-8} \cdot (-3,2202 \cdot 10^{-4}) + 27 \cdot (-5,9120 \cdot 10^{-13})}{54} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^3 \\ &= -5,1317 \cdot 10^{-14} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^3 \\ n_3 &= \arccos \left( \frac{n_2}{\sqrt{n_1^3}} \right) = \arccos \left( \frac{-5,1317 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{(2,3235 \cdot 10^{-9})^3}} \right) = 2,0468 \end{aligned}$$

Die drei Lösungen lauten unter Verwendung der Gln. (1.148) bis (1.150):

$$\begin{aligned} v_{\text{I}} &= -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos \left( \frac{n_3}{3} \right) - \frac{a_2}{3} = 3,2515 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} < b \quad \text{deshalb} \\ &\quad \text{physikalisch irrelevant} \\ v_{\text{II}} &= -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos \left( \frac{n_3 - 2 \cdot \pi}{3} \right) - \frac{a_2}{3} = 9,2110 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = v(p_{\text{min}}) \\ v_{\text{III}} &= -2 \cdot \sqrt{n_1} \cdot \cos \left( \frac{n_3 + 2 \cdot \pi}{3} \right) - \frac{a_2}{3} = 1,9740 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = v(p_{\text{max}}) \end{aligned}$$

Zwischen den Volumenwerten der Extrema liegt das kritische Volumen.

$$v_{c,\text{vdW}} = 0,375 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} = 1,2854 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Mit der zweiten und dritten Volumenlösung ergeben sich eingesetzt in die Zustandsgleichung Gl. (1.127) die gesuchten Druckextremwerte:

$$\begin{aligned} p_{\min}(v_{\text{II}}) &= \frac{R \cdot T}{v_{\text{II}} - b} - \frac{a}{v_{\text{II}}^2} \\ &= \frac{8,31447 \cdot (273,15 + 0)}{9,2110 \cdot 10^{-5} - 4,2847 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^3} \\ &\quad - \frac{0,36567}{(9,2110 \cdot 10^{-5})^2} \cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{m}^6} = 30,017 \text{ bar} \\ p_{\max}(v_{\text{III}}) &= 53,105 \text{ bar} \end{aligned}$$

Auch das Druckmaximum ist dabei stets kleiner als der kritische Druck ( $p_c = 73,77 \text{ bar}$ ).

Als Startwert für die anschließende Dampfdrucksuche wird der Mittelwert der Druckextremwerte nach Gl. (1.151) gewählt.

$$p_{0,\text{Start},\text{vdW}} = \frac{p_{\min} + p_{\max}}{2} = \frac{30,017 + 53,105}{2} \text{ bar} = 41,561 \text{ bar}$$

Im Fall der *Peng-Robinson*-Gleichung müsste zur Bestimmung der Druckextremwerte ein Polynom vierten Grades gelöst werden, was analytisch nicht mehr möglich ist. Die Extremwertsuche erfolgt deshalb numerisch mit dem Newton-Verfahren (vgl. Gln. (1.153) bis (1.155)).

Als Volumenstartwert zur Suche des Druckminimums wird das 1,5-fache des Eigenvolumens  $b$  gewählt. Damit liegt man sicherlich im Volumenbereich des Minimums, das zwischen  $b < v(p_{\min}) < v_{c,\text{PR}} = 3,95 \cdot b$  zu finden ist. Das Newton-Verfahren konvergiert sicher und schnell (vgl. EXCEL-Datei zu Aufgabe 1.14). Nach zehn Iterationen ergibt sich ein stabiler Endwert im Rahmen der Rechengenauigkeit von EXCEL von  $v(p_{\min}) = 6,1879 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  mit einem Druckminimum von  $p_{\min} = -18,886 \text{ bar}$ .

Das Druckmaximum liegt rechts vom kritischen Punkt. Man wählt das 1,1-fache des mit der *Peng-Robinson*-Gleichung berechneten kritischen Volumens.

$$v_{c,\text{PR}} = 0,3074 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} = 1,0537 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Nach acht Iterationen ergibt sich als stabiler Endwert für  $v(p_{\max}) = 2,1073 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$  und für das Druckmaximum  $p_{\max} = 45,825 \text{ bar}$ .

Damit bestimmt man wiederum nach Gl. (1.151) den Startwert für den gesuchten Dampfdruck:

$$p_{0,\text{Start},\text{PR}} = \frac{p_{\min} + p_{\max}}{2} = \frac{-18,886 + 45,825}{2} \text{ bar} = 13,470 \text{ bar}$$

Mit dem nun vorliegenden Startwert für den Dampfdruck  $p_{0,\text{Start}}$  können die Gln. (1.139) bzw. (1.140) zur Auswertung des Maxwell'schen Flächenkriteriums gelöst werden. Wie das Ablaufschema nach Abb. 1.30 zeigt, ist dies jedoch nur iterativ möglich. Zunächst werden für den Druckstartwert die drei Volumenlösungen wiederum mit der Cardanischen Formel berechnet. Dazu werden die Zustandsgleichungen in die Normalform überführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dies hier nur für die *van der Waals*-Gleichung nach Gl. (1.156) durchgerechnet. Die vollständige Auswertung der *Peng-Robinson*-Gleichung ist in der vorliegenden EXCEL-Datei enthalten.

$$\begin{aligned} \text{vdW: } v^3 - \underbrace{\frac{p \cdot b + R \cdot T}{p}}_{a_2} \cdot v^2 + \underbrace{\frac{a}{p}}_{a_1} \cdot v - \underbrace{\frac{a \cdot b}{p}}_{a_0} \\ = v^3 - 5,8930 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \cdot v^2 \\ + 8,7985 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \cdot v - 3,7699 \cdot 10^{-12} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^3 = 0 \end{aligned}$$

Mit der Cardanischen Formel (Gln. (1.143)–(1.150)) ergeben sich die drei Volumenlösungen:

$$\begin{aligned} v_1 = v' &= 7,9288 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\ v_2 &= 1,2279 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (\text{liegt im instabilen Bereich, da } (\partial p / \partial v)_T > 0) \\ v_3 = v'' &= 3,8722 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Für die zu vergleichenden Flächen folgt:

$$\begin{aligned} p_0 \cdot (v'' - v') &= 41,561 \cdot 10^5 \cdot (3,8722 \cdot 10^{-4} - 7,9288 \cdot 10^{-5}) \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \\ &= 1279,8 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \\ \int_{v'}^{v''} p(v) \cdot dv &= R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{v'' - b}{v' - b} \right) + a \cdot \left( \frac{1}{v''} - \frac{1}{v'} \right) \\ &= 8,31447 \cdot (273,15 + 0) \\ &\quad \cdot \ln \left( \frac{3,8722 \cdot 10^{-4} - 4,2847 \cdot 10^{-5}}{7,9288 \cdot 10^{-5} - 4,2847 \cdot 10^{-5}} \right) \frac{\text{J} \cdot \text{K}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &\quad + 0,36567 \cdot \left( \frac{1}{3,8722 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{7,9288 \cdot 10^{-5}} \right) \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}}{\text{mol}^2 \cdot \text{m}^3} \\ &= 1433,4 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Da die Flächen nicht übereinstimmen, muss ein besserer Schätzwert  $p_{0,\text{neu}}$  für den Dampfdruck ermittelt werden. Dies gelingt gut mit der Rekursionvorschrift nach Gl. (1.158):

$$\begin{aligned} \text{vdW: } p_{0,\text{neu}} &= \frac{\int_{v'_{\text{alt}}}^{v''_{\text{alt}}} p(v) \cdot dv}{v''_{\text{alt}} - v'_{\text{alt}}} \\ &= \frac{1433,4}{3,8722 \cdot 10^{-4} - 7,9288 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{m}^3} \\ &= 46,549 \text{ bar} \end{aligned}$$

Mit dem neuen Startwert für den Druck wird wiederum das Flächenkriterium überprüft. Dies geschieht so lange, bis die Flächen exakt übereinstimmen. Im vorliegenden Fall ist dies nach sechs Iterationsschritten der Fall. Der Dampfdruck ergibt sich zu:

$$p_{0,\text{vdW}} = 47,308 \text{ bar}$$

Auf die gleiche Weise liefert die *Peng-Robinson*-Gleichung nach sieben Iterationsschritten:

$$p_{0,\text{PR}} = 34,792 \text{ bar}$$

Eine alternative Methode zur Berechnung eines Phasengleichgewichtes ist die Auswertung der Isofugazitätsbedingung  $f' = f''$  nach Gl. (1.159) bzw.  $\varphi' = \varphi''$  nach Gl. (1.161).

Mit den schon zuvor berechneten Volumenwerten für den Druckstartwert der *van der Waals*-Isotherme ergeben sich zunächst die folgenden Fugazitätskoeffizienten (vgl. Gl. (1.164)):

$$\begin{aligned} \varphi'_{\text{vdW}} &= \exp \left\{ Z - 1 - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a}{R \cdot T \cdot v} \right\} \\ &= \exp \left\{ 0,1451 - 1 - \ln \left[ 0,1451 \cdot \left( 1 - \frac{4,2847 \cdot 10^{-5}}{7,9288 \cdot 10^{-5}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{0,36567}{8,31447 \cdot 273,15 \cdot 7,9288 \cdot 10^{-5}} \right\} \\ &= 0,83706 \\ \varphi''_{\text{vdW}} &= 0,78233 \end{aligned}$$

mit

$$Z' = \frac{p_{0,\text{Start}} \cdot v'}{R \cdot T} = \frac{4\,156\,094 \cdot 7,9288 \cdot 10^{-5}}{8,31447 \cdot 273,15} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} = 0,1451$$

und

$$Z'' = \frac{p_{0,\text{Start}} \cdot v''}{R \cdot T} = \frac{4\,156\,094 \cdot 3,8722 \cdot 10^{-4}}{8,31447 \cdot 273,15} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} = 0,7086$$

Da sich unterschiedliche Fugazitätskoeffizienten ergeben, entspricht der Druckstartwert offensichtlich noch nicht dem Gleichgewichtsdampfdruck. Mit dem richtigen Wert für den Gleichgewichtsdampfdruck  $p_0$  ( $0^\circ\text{C}$ ) = 47,31 bar ergibt sich hingegen für beide Phasen der gleiche Wert für den Fugazitätskoeffizienten.

$$\varphi'_{\text{vdW}} = \varphi''_{\text{vdW}} = 0,750\,08$$

mit

$$Z' = \frac{p_0 \cdot v'}{R \cdot T} = \frac{4\,730\,788 \cdot 7,7274 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{8,314\,47 \cdot 273,15 \text{ m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} = 0,1610$$

und

$$Z'' = \frac{p_0 \cdot v''}{R \cdot T} = \frac{4\,730\,789 \cdot 3,0522 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{8,314\,47 \cdot 273,15 \text{ m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} = 0,6358$$

Die Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdrucks kann z. B. mit dem EXCEL SOLVER geschehen, wobei unter Anpassung des Drucks die Zielfunktion  $\text{abs}(\ln(\varphi' / \varphi''))$  minimiert wird.

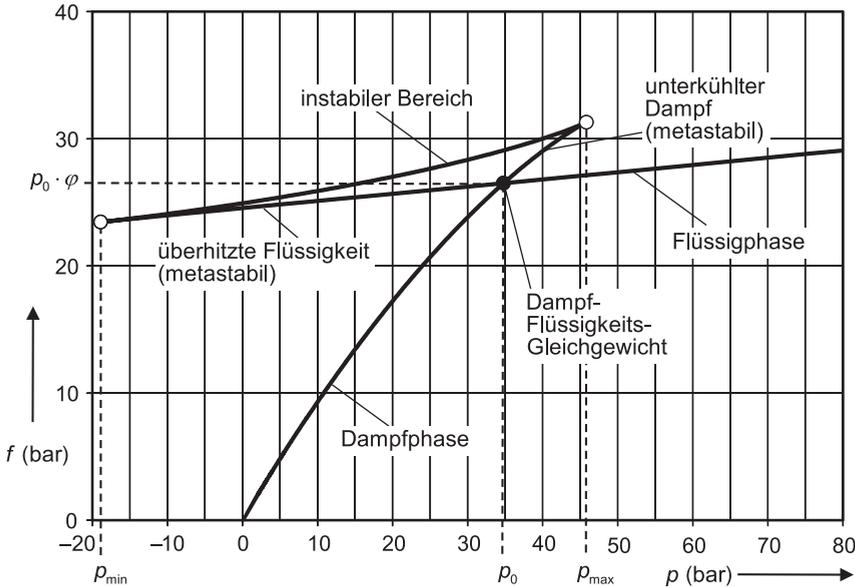
Es zeigt sich, dass beide Berechnungsmethoden exakt das gleiche Ergebnis für den Dampfdruck liefern.

Die Auswertung des Isofugazitätskriteriums kann auch anhand von Abb. 1.31 nachvollzogen werden, in der die Fugazität  $f = p \cdot \varphi$  (Gl. (1.161)) als Funktion des Drucks  $p$  aufgetragen ist.

Um die Kurve zu berechnen, bestimmt man sowohl den Druck  $p$  als auch den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi$ , indem man das spezifische Volumen  $v$  über einem größeren Wertebereich hinweg vorgibt, sodass das Zweiphasengebiet beinhaltet ist. Man erkennt, dass sich für das Druckintervall  $[p_{\min}; p_{\max}]$  (vgl. auch Abb. 1.28) drei Lösungen für die Fugazität ergeben. Durch iterative Anpassung des Drucks sucht man anschließend den Schnittpunkt der Kurve mit sich selbst. Dort besitzen beide Phasen die gleiche Fugazität, d. h., das Isofugazitätskriterium ist eingehalten und der Dampfdruck  $p_0(T)$  damit gefunden.

Die Bestimmung des Dampfdrucks kann nun für den gesamten Wertebereich zwischen der Tripelpunkts- und der kritischen Temperatur erfolgen. Dabei ergeben sich die Werte nach Tab. 1.9.

Mit der *van der Waals*-Gleichung kann die Dampfdruckkurve nur mit großen Abweichungen wiedergegeben werden (siehe Abb. 1.32). Diese nehmen ausgehend vom kritischen Punkt, an dem der kritische Druck exakt reproduziert wird, mit fallender Temperatur stetig zu. Die vdW-Zustandsgleichung berechnet stets zu große Drücke, im Extremfall um bis zu 200 %. Dahingegen kann die Dampfdruckkurve mit der *Peng-Robinson*-Gleichung im gesamten Temperaturintervall zwischen Tripel- und kritischem Punkt mit äußerst geringen Abweichungen von maximal  $\pm 0,1\%$  wiedergegeben werden. Begründet ist die Überlegenheit der PR-Gleichung in der temperaturabhängigen Formulierung des Energieparameters  $a$  sowie in der Verwendung eines zusätzlichen, stoffspezifischen Parameters  $\omega$ , mit dem die Steigung der Dampfdruckkurve deutlich besser korreliert werden kann.



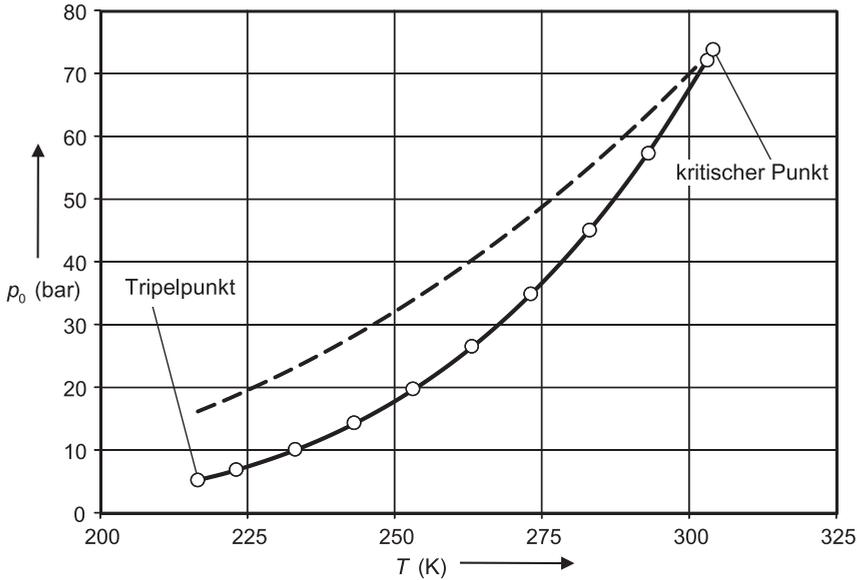
**Abb. 1.31** Grafische Bestimmung des Dampfdrucks  $p_0(T)$  von Kohlendioxid bei  $0^\circ\text{C}$  mit der Peng-Robinson-Gleichung in einem isothermen Druck-Fugazitäts-Diagramm am Schnittpunkt der Isotherme mit sich selbst.

- Isotherme
- Druckextremwerte
- Siedegleichgewicht

Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Vergleich der Dichten bzw. der Molvolumina der gesättigten Phasen. Die PR-Gleichung beschreibt die Dichte der gesättigten Dampfphase  $\rho''$  mit Abweichungen im Bereich von  $\pm 1\%$ . Die Wiedergabe der Dichte der siedenden Flüssigkeit  $\rho'$  gelingt in der Regel mit  $\pm 5\%$  Genauigkeit. Eine Ausnahme stellt der Bereich in der Nähe des kritischen Punktes oberhalb reduzierter Temperaturen von 0,95 dar. Hier findet man Abweichungen von 10% und mehr für beide Phasen. Die berechneten Dichten sind dabei stets kleiner als die wahren Werte (vgl. Tab. 1.9 und Abb. 1.33). Dies ist in einem strukturellen Defizit aller kubischen Zustandsgleichungen begründet, die zwar die kritische Temperatur und den kritischen Druck exakt reproduzieren, indem die Parameter  $a_c$  und  $b_c$  daran angepasst werden. Die kritische Dichte, die mit der Zustandsgleichung berechnet wird, liegt damit aber bereits eindeutig fest und zeigt je nach betrachteter Komponente eine mehr oder weniger starke Abweichung vom experimentell ermittelten Wert. Es kann also festgehalten werden, dass die PR-Gleichung sehr gut zur Berechnung von Sättigungsdampfdrücken und Dampfichten geeignet ist. Bei nicht zu hohen Genauigkeitsanforderungen können auch Flüssigkeitsdichten wiedergegeben werden. Bei der Berechnung von Dichten in der Nähe des kritischen Punktes zeigen sich jedoch strukturelle Defizite (vgl. Abb. 1.30). Im Vergleich zur Wiedergabe von Dampfdruckkurven unter Verwendung einer

**Tab. 1.9** Vergleich von Dampfdruck- und Dichtedaten aus dem VDI-Wärmetlas [1.3] mit Berechnungsergebnissen der van der Waals- und der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (relative Abweichungen berechnet als:  $\Delta p_0 / p_{0,exp} = (p_{0,vdW} - p_{0,exp}) / p_{0,exp}$ ).

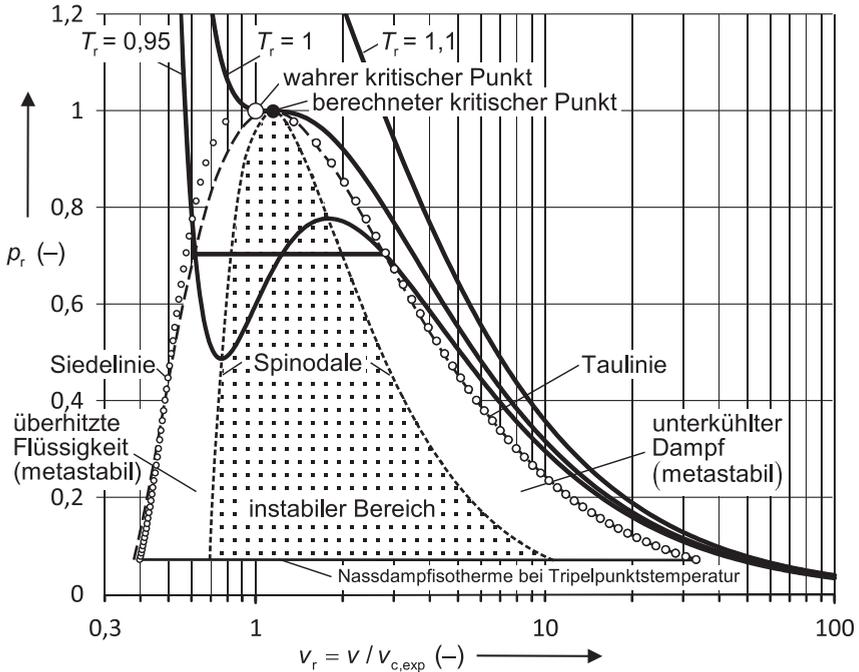
$\vartheta$ (°C)	experimentell					van der Waals-Gleichung					Peng-Robinson-Gleichung				
	$p_{0,exp}$ (bar)	$\rho'_{exp}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho''_{exp}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$p_{0,vdW}$ (bar)	$\frac{\Delta p_0}{p_{0,exp}}$ (%)	$\rho'_{vdW}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta \rho'}{\rho'_{exp}}$ (%)	$\rho''_{vdW}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta \rho''}{\rho''_{exp}}$ (%)	$p_{0,PR}$ bar	$\frac{\Delta p_0}{p_{0,exp}}$ %	$\rho'_{PR}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta \rho'}{\rho'_{exp}}$ %	$\rho''_{PR}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta \rho''}{\rho''_{exp}}$ %
-56,56	5,187	1177	13,81	16,14	211,1	725,0	-38,4	47,57	244,4	5,17	0,0	1230,1	4,5	13,65	-1,2
-50	6,824	1155	17,93	18,72	174,3	710,6	-38,5	54,75	205,3	6,79	-0,1	1202,8	4,1	17,73	-1,1
-40	10,05	1116	26,12	23,15	130,4	687,3	-38,4	67,22	157,3	9,97	-0,1	1157,5	3,7	25,77	-1,3
-30	14,28	1076	37,10	28,20	97,5	662,1	-38,5	81,81	120,5	14,17	-0,1	1107,2	2,9	36,62	-1,3
-20	19,70	1032	51,70	33,89	72,0	634,6	-38,5	98,98	91,5	19,57	-0,1	1050,6	1,8	51,19	-1,0
-10	26,49	982,9	71,19	40,25	52,0	604,1	-38,5	119,4	67,7	26,37	-0,1	986,1	0,3	70,84	-0,5
0	34,85	927,4	97,65	47,31	35,7	569,5	-38,6	144,2	47,7	34,79	0,0	911,1	-1,8	97,87	0,2
10	45,02	861	135,2	55,08	22,3	528,7	-38,6	175,5	29,8	45,06	0,0	820,8	-4,7	136,6	1,0
20	57,29	773,4	194,2	63,57	11,0	476,3	-38,4	218,5	12,5	57,44	0,1	704,0	-9,0	197,8	1,8
30	72,14	593,3	345,3	72,82	0,9	381,7	-35,7	304,0	-12,0	72,19	0,0	497,8	-16,1	343,6	-0,5
31,05	73,77	467,6	467,6	73,77	0,0	342,4	-26,8	342,4	-26,8	73,77	0,0	417,7	-10,7	417,7	-10,7



**Abb. 1.32** Dampfdruckkurven von Kohlendioxid von der Tripelpunkts- bis zur kritischen Temperatur berechnet mit der *van der Waals*-Gleichung und der *Peng-Robinson*-Gleichung und Vergleich mit experimentellen Daten [1.3].

- *van der Waals*-Gleichung
- *Peng-Robinson*-Gleichung
- experimentelle Daten

einfachen Temperaturkorrelation (vgl. z. B. Antoine-Gleichung nach Gl. (1.73)) ist der numerische Aufwand bei Nutzung einer Zustandsgleichung deutlich größer. Ein Vorteil der kubischen Zustandsgleichungen ist jedoch neben der geringen Anzahl von stoffspezifischen Parametern ( $T_c$ ,  $p_c$ ,  $\omega$ ), dass zusätzlich das gesamte  $p$ - $V$ - $T$ -Verhalten im fluiden Bereich einschließlich überkritischer Zustände mit einem einheitlichen Modell beschrieben werden kann. Zudem können auch konsistente Aussagen über die Druck- und Volumenabhängigkeit energetischer Größen wie z. B. der Enthalpie oder der Entropie abgeleitet werden. Dies geht jedoch über den Inhalt des vorliegenden Buchs hinaus.



**Abb. 1.33** Druck-Volumen-Diagramm für Kohlendioxid in den reduzierten Größen  $p_r = f(T_r, v_r)$  berechnet mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung: Vergleich berechneter Dampf- und Flüssigkeitsdichten im Siedegleichgewicht mit experimentellen Daten [1.3].

- experimentelle Daten
- berechneter kritischer Punkt
- berechnete Isothermen
- berechnete Siede- und Taulinie
- ... berechnete Spinodale

### Aufgabe 1.15

**Phasengleichgewicht Dampfphase-Flüssigphase für Zweikomponentensysteme, kubische Zustandsgleichungen**

Excel-Arbeitsblatt vorhanden:

<http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-33896-2/>.

Berechnen Sie unter Verwendung der kubischen Zustandsgleichungen nach *van der Waals* und *Peng-Robinson* für das binäre Stoffgemisch aus Ethan und *n*-Pentan den Verlauf der *Siede-* und *Taulinie* bei zwei verschiedenen Temperaturen (4,4 und 137,8 °C), und vergleichen Sie diese Vorhersage mit experimentellen Daten [1.28].

## Grundlagen und Lösungshinweise

In Aufgabe 1.14 wurden die kubischen Zustandsgleichungen nach *van der Waals* und *Peng-Robinson* bereits zur Berechnung von Reinstoffdampfdrücken verwendet. Zur Bestimmung des Reinstoff-Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichts wurde dabei zum einen das Maxwell'sche Flächenkriterium angewendet, bei dem über den Verlauf einer Isotherme integriert werden muss, um den entsprechenden Siededruck zu bestimmen. Diese Methode kann bei Mehrstoffgemischen nicht mehr angewandt werden, denn bei der Integration wird vorausgesetzt, dass Dampf- und Flüssigphase die gleiche Zusammensetzung haben. Für einen Reinstoff ist dies immer erfüllt, für Mehrkomponentenmischungen nur in seltenen Ausnahmefällen (azeotrope Zustände). Man muss sich deshalb zur Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten der alternativen Methode des *Isofugazitätskriteriums* [1.26] bedienen. Diese Methode war auch schon zur Berechnung von Reinstoffgleichgewichten in Aufgabe 1.14 erfolgreich.

Aus der *Isofugazitätsbedingung* nach Gl. (1.159) zur Beschreibung des *stofflichen Gleichgewichts* zwischen der Flüssigphase (') mit der Zusammensetzung  $x_i$  und der Dampfphase (") mit der Zusammensetzung  $y_i$  ergeben sich für die zwei Komponenten eines binären Gemisches die beiden folgenden Gleichungen:

$$\text{Isofugazität: } f'_1 = f''_1 \rightarrow \varphi_1(T', p', \bar{x}) \cdot x_1 \cdot p' = \varphi''_1(T'', p'', \bar{y}) \cdot y_1 \cdot p'' \quad (1.166)$$

$$f'_2 = f''_2 \rightarrow \varphi'_2(T', p', \bar{x}) \cdot x_2 \cdot p' = \varphi''_2(T'', p'', \bar{y}) \cdot y_2 \cdot p'' \quad (1.167)$$

In den Gln. (1.166) und (1.167) sind noch sehr viele verschiedene zu bestimmende Unbekannte vorhanden. Die meisten davon lassen sich allerdings durch Anwendung weiterer Gleichgewichtsbedingungen eliminieren:

$$\text{Thermisches Gleichgewicht: } T' = T'' = T \quad (1.168)$$

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht: } p' = p'' = p \quad (1.169)$$

Des Weiteren gelten Schließungsbedingungen, die die Stoffmengenanteile einer Phase in Abhängigkeit setzen:

$$\text{Schließungsbedingung Flüssigphase: } \sum_{i=1}^2 x_i = x_1 + x_2 = 1 \quad (1.170)$$

$$\text{Schließungsbedingung Dampfphase: } \sum_{i=1}^2 y_i = y_1 + y_2 = 1 \quad (1.171)$$

Setzt man die Gln. (1.168)–(1.171) in die Isofugazitätsbedingungen nach Gln. (1.166) und (1.167) ein und kürzt mit dem in beiden Phasen gleichen Druck,

so ergibt sich Folgendes:

$$\text{Isufugazität: } \varphi_1'(T, p, \bar{x}) \cdot x_1 = \varphi_1''(T, p, \bar{y}) \cdot y_1 \quad (1.172)$$

$$\varphi_2'(T, p, \bar{x}) \cdot (1 - x_1) = \varphi_2''(T, p, \bar{y}) \cdot (1 - y_1) \quad (1.173)$$

Die zwei resultierenden Isufugazitätsgleichungen enthalten dann noch die vier Unbekannten  $T, p, x_1$  und  $y_1$ . Zur Berechnung eines Phasengleichgewichtes müssen demnach die Werte von zwei dieser Unbekannten vorgegeben werden. Die numerische-iterative Lösung der beiden Gln. (1.172) und (1.173) ergibt dann die gesuchten Werte der zwei restlichen Größen. Sollen in einem isothermen Diagramm die Siedelinie  $p = p(T, x_1)$  und die Taulinie  $p = p(T, y_1)$  gezeichnet werden, so gibt man sinnvollerweise sowohl die Temperatur  $T$  als auch die Zusammensetzung der Flüssigphase  $x_1$  vor und erhält aus den Isufugazitätsbedingungen Werte für den Druck  $p$  und die Dampfzusammensetzung  $y_1$ . Es sind aber auch beliebig andere Kombinationen von zwei vorgegebenen und zwei zu berechnenden Größen möglich.

Die Anzahl der vorzugebenden Größen ergibt sich für beliebige Phasengleichgewichtsberechnungen aus der *Gibbs'schen Phasenregel* nach Gl. (1.174).

$$F = K - P + 2 \quad (1.174)$$

Dabei steht  $K$  für die Anzahl der Gemischkomponenten,  $P$  für die Anzahl der Phasen und  $F$  für die Freiheitsgrade des Berechnungsproblems, die gleichbedeutend mit der Anzahl der vorzugebenden Größen sind. Für das vorliegende Problem binärer Zweiphasengleichgewichte folgt  $F = 2$ . Soll ein binäres Dreiphasengleichgewicht berechnet werden, so muss nach Gl. (1.174) nur der Wert einer Größe vorgegeben werden. Beispielsweise erhält man aus entsprechend formulierten Isufugazitätsbedingungen die Zusammensetzungen der drei gesuchten Phasen und den Druck, wenn man einen Wert für die Temperatur vorgibt.

Zur Auswertung der Isufugazitätsbedingungen ist es notwendig, die *Fugazitätskoeffizienten*  $\varphi_i(T, p, \bar{x})$  zu berechnen. Dies gelingt mit Beziehungen, die sehr ähnlich aufgebaut sind wie die zur Berechnung der Reinstofffugazitätskoeffizienten aus Aufgabe 1.14 (vgl. Gln. (1.164) und (1.165)). Diese Gleichungen gehen in die Reinstoffkorrelationen über, wenn mit einer einzelnen Komponente im Gemisch gerechnet wird. In den Gl. (1.175) und (1.176) sind die Parameter  $a$  und  $b$  der Zustandsgleichungen konzentrationsabhängig. Wiederum sind die Gleichungen spezifisch für die verwendete Zustandsgleichung.

$$\text{vdW: } \ln \varphi_i = \frac{b_i}{v - b} - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{2}{R \cdot T \cdot v} \cdot \sum_{j=1}^k (x_j \cdot a_{ij}) \quad (1.175)$$

$$\text{PR: } \ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z - 1) - \ln \left[ Z \cdot \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{1}{\sqrt{2} \cdot R \cdot T \cdot b} \cdot \left[ \sum_{j=1}^k (x_j \cdot a_{ij}) - \frac{a \cdot b_i}{2 \cdot b} \right] \cdot \ln \left[ \frac{1 + \frac{b}{v} \cdot (1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{b}{v} \cdot (1 - \sqrt{2})} \right] \quad (1.176)$$

Die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  entsprechen dabei den Reinstoffgrößen der Komponente  $i$ , die sich wie in Aufgabe 1.14 mit den Gln. (1.129) bis (1.134) berechnen. Für die zusammensetzungsabhängigen Parameter  $a$  und  $b$  müssen sogenannte Mischungsregeln formuliert werden, um sie aus den Reinstoffparametern zu bestimmen. Meist werden dabei die folgenden Beziehungen verwendet, es sind jedoch in der Literatur unzählige Modifikationen davon beschrieben:

$$a = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (1.177)$$

mit

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (1.178)$$

und

$$k_{ii} = 0; \quad k_{ij} = k_{ji}; \quad a_{ii} = a_i \quad (1.179)$$

$$b = \sum_{i=1}^k x_i \cdot b_i \quad (1.180)$$

Neben den Reinstoffparametern  $a_i$  und  $b_i$  sowie der Zusammensetzung der Mischung  $\bar{x}$  werden in den Gln. (1.178) und (1.179) sogenannte Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  eingeführt, die eine genauere Korrelation von Mehrkomponentengleichgewichten erlauben. Diese können bei Vorliegen von gemessenen Phasengleichgewichtsdaten an die experimentellen Daten angepasst werden, so dass sich geringere Abweichungen zwischen Messung und Rechnung ergeben. Verzichtet man auf deren Verwendung, so entspricht die Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten einer reinen Vorhersage auf Basis der Reinstoffdaten.

Unter Verwendung der konzentrationsabhängigen Parameter  $a$  und  $b$  nach Gln. (1.177) und (1.180) kann die Zustandsgleichung (z. B. vdW Gl. (1.127) oder PR Gl. (1.128)) formal wie für einen Reinstoff angewendet werden, d. h., es kann beispielsweise der Druck direkt ausgerechnet werden, wenn Volumen, Temperatur und Zusammensetzung der Mischung bekannt sind. Dem liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass sich ein Gemisch aus mehreren Komponenten wie

ein einheitliches Fluid verhält (*one fluid theory*). Diese Vorstellung gilt jedoch nur für einphasige Gemische. Sobald ein Phasenzfall stattfindet, muss jede Phase einzeln entsprechend ihrer Zusammensetzung als einheitliches Fluid betrachtet werden.

Um nun mit den Gln. (1.175) oder (1.176) Fugazitätskoeffizienten berechnen zu können, müssen verschiedene Größen fest vorgegeben bzw. andere zunächst abgeschätzt werden. Im vorliegenden Fall können für die Flüssigphase unter Vorgabe (Spezifikation) von Temperatur  $T$  und Zusammensetzung  $x_1$  die benötigten Parameter  $a(T, \bar{x})$  und  $b(\bar{x})$  direkt berechnet werden. Für die Dampfphase werden hingegen Startwerte  $y_{1,\text{Start}}$  für die gesuchte Zusammensetzung benötigt. Des Weiteren ist auch ein Startwert für den Druck  $p_{\text{Start}}$  erforderlich, damit die spezifischen Volumina der Gleichgewichtsphasen (') und (") bestimmt werden können. Dazu müssen für jede Phase separat die bis zu drei Volumenlösungen ( $v_1, v_2$  und  $v_3$ ) bei geschätztem Druck  $p_{\text{Start}}$  mithilfe der *Cardanischen Formel* (Gln. (1.143)–(1.150)) bestimmt werden, die sich aus der Normalform der Zustandsgleichung (Gln. (1.156)–(1.157)) ergeben. Es ist jedoch auch möglich, dass nur eine Volumenlösung beim geschätzten Druck existiert. Dies erkennt man mathematisch daran, dass die Größe  $D$  nach Gl. (1.143) einen positiven Wert aufweist. In diesem Fall erhält man die einzige Volumenlösung  $v$  mit Gl. (1.147).

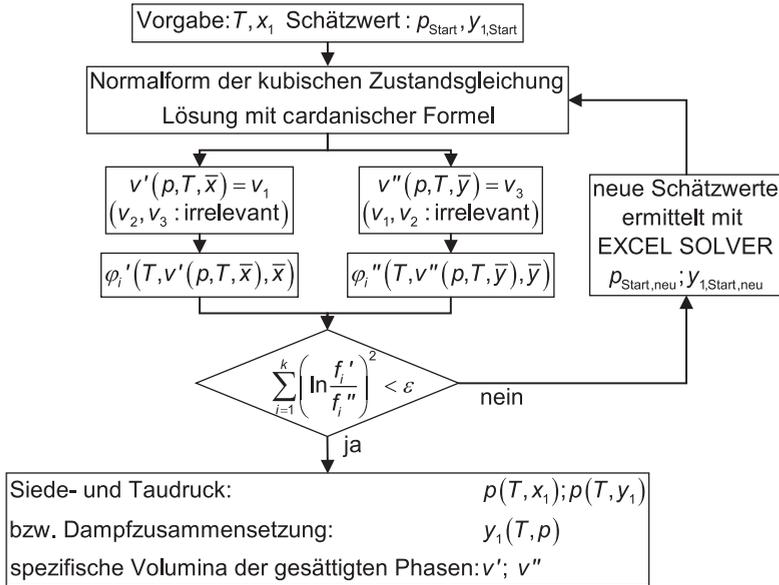
Ergeben sich drei Volumenlösungen, so wählt man für die weiteren Rechnungen die kleinste Lösung  $v_1$ , wenn eine Flüssigphase (') betrachtet wird und die größte Lösung  $v_3$  im Falle einer Dampfphase ("). Wenn nur eine Volumenlösung gefunden werden kann, entfällt diese Unterscheidung.

Mit den nun bekannten Volumina berechnet man die Fugazitätskoeffizienten der Gleichgewichtsphasen  $\varphi'_i$  und  $\varphi''_i$ . Mit diesen werden anschließend die Isofugazitätsbedingungen (Gln. (1.172) und (1.173)) ausgewertet. Sind diese nicht erfüllt, so müssen die Startwerte für den Druck  $p_{\text{Start,neu}}$  und die Dampfzusammensetzung  $y_{1,\text{Start,neu}}$  modifiziert werden. Dies kann z. B. mit dem EXCEL SOLVER geschehen, wobei als Zielfunktion die Summe nach Gl. (1.181) minimiert wird. Der einmalig zu wählende Faktor  $\beta$  dient dazu, den Wert der Zielfunktion so zu vergrößern, dass der SOLVER die Lösungssuche erst abbricht, wenn die gewünschte Genauigkeit für die Fugazitäten erreicht ist.

$$\sum_{i=1}^2 \left[ \ln \frac{f'_i}{f''_i} \right]^2 \cdot \beta \quad (1.181)$$

Das Berechnungsschema zur geschilderten Vorgehensweise ist in Abb. 1.34 dargestellt.

Ein besonderes Problem stellt bei der beschriebenen Berechnungsmethodik die Vorgabe geeigneter Startwerte dar. Dieses Problem kann entschärft werden, wenn bereits einer oder mehrere Punkte der Siede- und Taulinie berechnet wurden. In diesem Fall kann der Verlauf der Linien durch lineare oder kubische Extrapolation



**Abb. 1.34** Berechnungsablaufdiagramm zu Aufgabe 1.15: Berechnung eines binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts unter Vorgabe der Temperatur  $T$  und der Flüssigkeitszusammensetzung  $x_1$ . Jeder Block symbolisiert einen Berechnungsschritt für die in ihm enthaltene Größe.

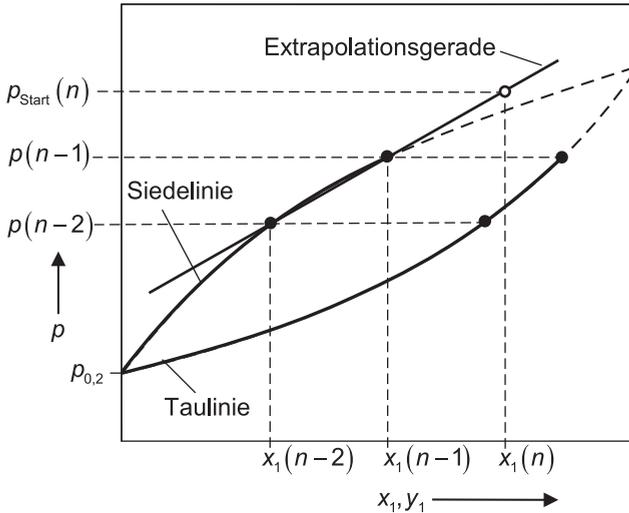
angenähert werden. Im Fall der linearen Extrapolation erhält man die Startwerte des nächsten Phasengleichgewichtspunkts  $n$  für die neue Zusammensetzung der Flüssigphase  $x_1(n)$  wie folgt:

$$p_{\text{Start}}(n) = \frac{x_1(n) - x_1(n-1)}{x_1(n-1) - x_1(n-2)} \cdot (p(n-1) - p(n-2)) + p(n-1) \quad (1.182)$$

Die Abb. 1.35 zeigt die grafische Umsetzung von Gl. (1.182) zur Bestimmung des Druckstartwertes  $p_{\text{Start}}(n)$ . Ist nur ein Phasengleichgewichtspunkt für das Binärsystem bekannt, so kann einer der beiden Reinstoffdampfdrücke, z. B.  $p = p_{0,2}$  mit  $x_1 = y_1 = 0$  als zweiter bekannter Punkt verwendet werden.

Gleichermaßen folgt für den Startwert der Dampfzusammensetzung bei linearer Extrapolation im Gleichgewichtsdigramm  $y_1 = f(x_1)$ :

$$y_{1,\text{Start}}(n) = \frac{x_1(n) - x_1(n-1)}{x_1(n-1) - x_1(n-2)} \cdot (y_1(n-1) - y_1(n-2)) + y_1(n-1) \quad (1.183)$$



**Abb. 1.35** Isothermes  $p, x, y$ -Diagramm zur Veranschaulichung der Bestimmung eines Druckstartwertes  $p_{\text{Start}}(n)$  des  $n$ -ten Phasengleichgewichtspunktes auf Basis einer linearen Extrapolation der Siedelinie mithilfe zweier Stützstellen.

- bereits berechnete Phasengleichgewichtspunkte
- ermittelter Druckstartwert bei der vorgegebenen Flüssigkeitszusammensetzung  $x_1(n)$
- interpolierte Siede- und Taulinie
- noch zu berechnende Siede- und Taulinie

### Lösungen und Zahlenwerte

Gegebene Daten:

Stoffdaten: kritische Daten und Stoffwerte von Ethan (1) und Pentan (2) [1.3]:  
 $T_{c,1} = 32,17\text{ °C} \hat{=} 305,32\text{ K}$ ,  $p_{c,1} = 48,72\text{ bar}$ ,  $\rho_{c,1} = 206,7\text{ kg/m}^3$   
 bzw.  $v_{c,1} = 0,14547\text{ m}^3/\text{kmol}$   
 $T_{c,2} = 196,55\text{ °C} \hat{=} 469,70\text{ K}$ ,  $p_{c,2} = 33,70\text{ bar}$ ,  $\rho_{c,2} = 230,5\text{ kg/m}^3$   
 bzw.  $v_{c,2} = 0,31302\text{ m}^3/\text{kmol}$   
 azentrische Faktoren:  $\omega_1 = 0,09949$ ,  $\omega_2 = 0,25151$   
 Molmassen:  $M_1 = 30,0696\text{ kg/kmol}$ ;  $M_2 = 72,1503\text{ kg/kmol}$   
 universelle Gaskonstante:  $\bar{R} = 8,31447\text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$   
 Wechselwirkungsparameter der Zustandsgleichung zur Berechnung des Energieparameters  $a(T, \bar{x})$  für das Gemisch:  $k_{12} = k_{21} = 0$  (ideal).

Gezeigt wird hier exemplarisch anhand der *Peng-Robinson*-Zustandsgleichung die Berechnung der Phasengleichgewichte bei  $4,4\text{ °C}$  und später bei  $137,8\text{ °C}$  jeweils bei  $x_1 = 0,4$ . Alle Rechnungen für die beiden betrachteten Zustandsgleichungen (*van der Waals* und *Peng-Robinson*) können auch anhand der vorliegenden EXCEL-Datei zu Aufgabe 1.15 nachvollzogen werden.

Für eine Temperatur von  $4,4\text{ °C}$  sei aus einer vorherigen Rechnung bereits das Phasengleichgewicht bei zwei unterschiedlichen Flüssigkeitszusammensetzungen ( $x_1 = 0,2$ ;  $p = 4,5805\text{ bar}$ ;  $y_1 = 0,9373$ ) und ( $x_1 = 0,3$ ;  $p = 6,8477\text{ bar}$ ;  $y_1 = 0,9595$ ) bekannt.

Zunächst berechnet man damit Startwerte für das Gleichgewicht bei  $x_1 = 0,4$ . Mit den Gln. (1.182) und (1.183) ergibt sich:

$$p_{\text{Start}} = \frac{0,4 - 0,3}{0,3 - 0,2} \cdot (6,8477 - 4,5805)\text{ bar} + 6,8477\text{ bar} = 9,115\text{ bar}$$

$$y_{1,\text{Start}} = \frac{0,4 - 0,3}{0,3 - 0,2} \cdot (0,9595 - 0,9373) + 0,9595 = 0,9817$$

Als Erstes müssen nun mit den bekannten bzw. geschätzten Phasenzusammensetzungen die Parameter  $a$  und  $b$  der Zustandsgleichung ermittelt werden.

Aus den kritischen Daten, dem azentrischen Faktor und der Temperatur erhält man die Reinstoffparameter  $a_i$  und  $b_i$  wie in Aufgabe 1.14:

$$a_1 = 0,634\,72 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}; \quad a_2 = 2,844\,20 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b_1 = 4,0538 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}; \quad b_2 = 9,0158 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Benötigt wird weiterhin der gemischte Parameter  $a_{12}$  nach Gl. (1.178):

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \cdot \sqrt{a_1 \cdot a_2} = (1 - 0) \cdot \sqrt{0,634\,72 \cdot 2,844\,20} \cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}}$$

$$= 1,343\,60 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}}$$

Mit den Mischungsregeln nach Gln. (1.177) und (1.180) ergeben sich die konzentrationsabhängigen Parameter  $a$  und  $b$  jeweils für die Flüssig- und Dampfphase. Die spezifizierten Stoffmengenanteile der Flüssigphase bzw. die geschätzte Zusammensetzung der Dampfphase lauten:

$$x_1 = 0,4; \quad x_2 = 1 - x_1 = 0,6$$

$$y_{1,\text{Start}} = 0,9817; \quad y_{2,\text{Start}} = 1 - y_{1,\text{Start}} = 1 - 0,9817 = 0,0183$$

$$a'(T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} = x_1^2 \cdot a_1 + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot a_{12} + x_2^2 \cdot a_2$$

$$= (0,4^2 \cdot 0,634\,72 + 2 \cdot 0,4 \cdot 0,6 \cdot 1,343\,60 + 0,6^2 \cdot 2,844\,20)$$

$$\cdot \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} = 1,770\,40 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$\begin{aligned}
 a''(T, \bar{y}_{\text{Start}}) &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i \cdot y_j \cdot a_{ij} = y_{1,\text{Start}}^2 \cdot a_{11} + 2 \cdot y_{1,\text{Start}} \cdot y_{2,\text{Start}} \cdot a_{12} \\
 &\quad + y_{2,\text{Start}}^2 \cdot a_{22} \\
 &= (0,9817^2 \cdot 0,63472 + 2 \cdot 0,9817 \cdot 0,0183 \cdot 1,34360 \\
 &\quad + 0,0183^2 \cdot 2,84420) \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} \\
 &= 0,66092 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} \\
 b'(\bar{x}) &= \sum_{i=1}^2 x_i \cdot b_i = (0,4 \cdot 4,0538 + 0,6 \cdot 9,0158) \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 &= 7,0310 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 b'(\bar{y}_{\text{Start}}) &= \sum_{i=1}^2 y_i \cdot b_i = (0,9817 \cdot 4,0538 + 0,0183 \cdot 9,0158) \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 &= 4,1446 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Mit dem geschätzten Druck  $p_{\text{Start}}$  erhält man unter Anwendung der *Cardanischen Formel* wie in Aufgabe 1.14 analog zum Reinstoff für jede Phase drei Volumenlösungen. Für die Flüssigphase wählt man den kleinsten Wert für das spezifische Volumen  $v' = v_1(T, p, \bar{x})$ , d. h. die höchste Dichte. Das spezifische Volumen der Dampfphase korrespondiert mit dem größten Lösungswert  $v'' = v_3(T, p, \bar{y})$ , d. h. der geringsten Dichte.

$$\begin{aligned}
 v' &= v_1(T, p_{\text{Start}}, \bar{x}) = 9,1290 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 &\quad \left( v_2 = 9,6201 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (\text{instabil}); \quad v_3 = 1,4085 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \\
 v'' &= v_3(T, p_{\text{Start}}, \bar{y}_{\text{Start}}) = 2,2710 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 &\quad \left( v_1 = 8,2026 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}; \quad v_2 = 1,3759 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (\text{instabil}) \right)
 \end{aligned}$$

Mit den bekannten Volumina können nun unter Verwendung von Gl. (1.176) die *Fugazitätskoeffizienten* und schließlich die *Fugazitäten* berechnet werden. Dazu

wird auch noch der Realgasfaktor  $Z$  nach Gl. (1.163) benötigt.

$$\begin{aligned}
 Z' &= \frac{p_{\text{Start}} \cdot v'}{R \cdot T} = \frac{911\,500 \cdot 9,1290 \cdot 10^{-5}}{8,314\,47 \cdot 277,59} \frac{\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} = 0,036\,05 \\
 \ln \varphi'_1 &= \frac{b_1}{b'} \cdot (Z' - 1) - \ln \left[ Z' \cdot \left( 1 - \frac{b'}{v'} \right) \right] - \frac{1}{\sqrt{2} \cdot R \cdot T \cdot b'} \\
 &\quad \cdot \left[ \sum_{j=1}^2 (x_j \cdot a_{1j}) - \frac{a' \cdot b_i}{2 \cdot b'} \right] \cdot \ln \left[ \frac{1 + \frac{b'}{v'} \cdot (1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{b'}{v'} \cdot (1 - \sqrt{2})} \right] \\
 &= \frac{4,0538}{7,0310} \cdot (0,036\,05 - 1) - \ln \left[ 0,036\,05 \cdot \left( 1 - \frac{7,0310}{9,1290} \right) \right] \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 8,314\,47 \cdot 277,59 \cdot 7,0310 \cdot 10^{-5}} \\
 &\quad \cdot \left[ (0,4 \cdot 0,634\,72 + 0,6 \cdot 1,343\,60) - \frac{1,770\,40 \cdot 4,0538}{2 \cdot 7,0310} \right] \\
 &\quad \cdot \frac{\text{mol} \cdot \text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{m}^3 \cdot \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^2} \\
 &\quad \cdot \ln \left[ \frac{1 + \frac{7,0310}{9,1290} \cdot (1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{7,0310}{9,1290} \cdot (1 - \sqrt{2})} \right] = 0,800\,80
 \end{aligned}$$

Damit ergeben sich der Fugazitätskoeffizient und die Fugazität der Komponente 1 in der Flüssigphase ( $'$ ):

$$\begin{aligned}
 \varphi'_1 &= \exp(0,800\,80) = 2,2273 \quad \text{und} \\
 f'_1 &= p_{\text{Start}} \cdot x_1 \cdot \varphi'_1 = 9,115 \text{ bar} \cdot 0,4 \cdot 2,2273 = 8,1208 \text{ bar}
 \end{aligned}$$

Analog erhält man für die fehlenden Fugazitäten der beiden Komponenten in der Flüssig- und Dampfphase:

Flüssigphase:

$$\begin{aligned}
 \varphi'_2 &= 0,034\,19 \quad \text{und} \\
 f'_2 &= p_{\text{Start}} \cdot x_2 \cdot \varphi'_2 = 9,115 \text{ bar} \cdot 0,6 \cdot 0,034\,19 = 0,1870 \text{ bar}
 \end{aligned}$$

Dampfphase:

$$\begin{aligned}
 \varphi''_1 &= 0,9092 \quad \text{und} \\
 f''_1 &= p_{\text{Start}} \cdot y_{1,\text{Start}} \cdot \varphi''_1 = 9,115 \text{ bar} \cdot 0,9817 \cdot 0,9092 = 8,1354 \text{ bar} \\
 \varphi''_2 &= 0,7107 \quad \text{und} \\
 f''_2 &= p_{\text{Start}} \cdot y_{2,\text{Start}} \cdot \varphi''_2 = 9,115 \text{ bar} \cdot 0,0183 \cdot 0,7107 = 0,1185 \text{ bar}
 \end{aligned}$$

Man erkennt, dass die Fugazitäten der Komponenten in den Gleichgewichtsphasen auf Basis der geschätzten Dampfphasenzusammensetzung  $y_{1,\text{Start}}$  und des Drucks  $p_{1,\text{Start}}$  noch nicht übereinstimmt. Die Abweichungen können über die

Zielfunktion nach Gl. (1.181) quantifiziert werden. Dabei wurde der Faktor  $\beta$  zu  $10^5$  gewählt.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 \left[ \ln \frac{f'_i}{f''_i} \right]^2 \cdot 10^5 &= \left( \left| \ln \left( \frac{8,1208}{8,1354} \right) \right| + \left| \ln \left( \frac{0,1870}{0,1185} \right) \right| \right) \cdot 10^5 \\ &= ((-0,00180)^2 + 0,4562^2) \cdot 10^5 = 20778 \end{aligned}$$

Mithilfe des EXCEL-SOLVERS werden nun der Druck  $p$  und der Stoffmengenanteil des Leichtsieders in der Dampfphase  $y_1$  so variiert, dass die Zielfunktion einen möglichst geringen Wert aufweist.

Man erhält schließlich als Lösungen einen Druck  $p = 9,2079$  bar und einen Stoffmengenanteil  $y_1 = 0,9712$ . Damit ergeben sich für beide Komponenten jeweils die gleichen Fugazitäten in beiden Phasen:

$$\begin{aligned} f'_1 &= p \cdot x_1 \cdot \varphi'_1 = 9,2079 \text{ bar} \cdot 0,4 \cdot 2,20545 = 8,1230 \text{ bar} \\ f''_1 &= p \cdot y_1 \cdot \varphi''_1 = 9,2079 \text{ bar} \cdot 0,9712 \cdot 0,90834 = 8,1230 \text{ bar} \end{aligned}$$

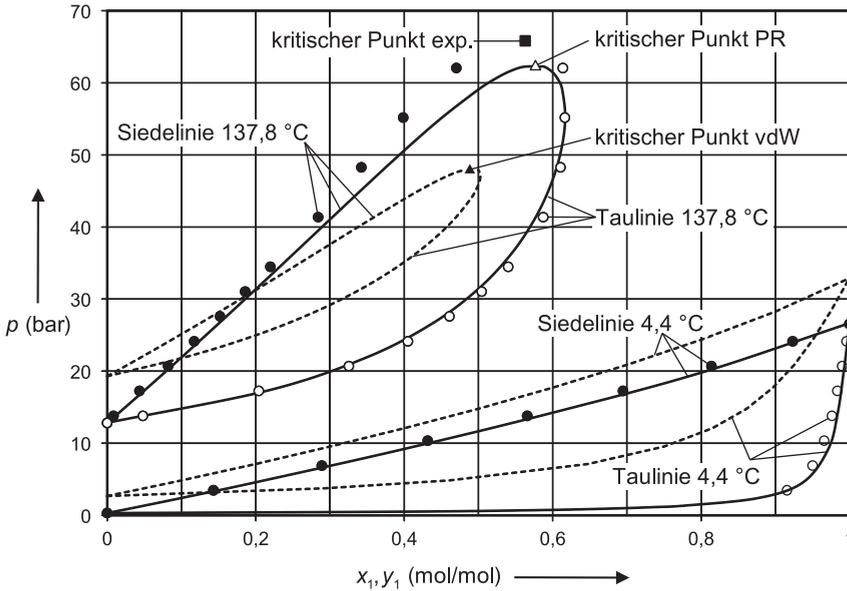
und

$$\begin{aligned} f'_2 &= p \cdot x_2 \cdot \varphi'_2 = 9,2079 \text{ bar} \cdot 0,6 \cdot 0,03386 = 0,1871 \text{ bar} \\ f''_2 &= p \cdot y_2 \cdot \varphi''_2 = 9,2079 \text{ bar} \cdot 0,0288 \cdot 0,70543 = 0,1871 \text{ bar} \end{aligned}$$

Die Berechnung bei  $137,8^\circ\text{C}$  und  $x_1 = 0,4$  läuft analog. Als Lösung erhält man in diesem Fall  $p = 50,622$  bar und einen Stoffmengenanteil  $y_1 = 0,6113$ . Zu beachten ist, dass in diesem Fall mit den angegebenen Werten der Zustandsgrößen nur jeweils eine Volumenlösung bei Anwendung der Cardanischen Formel gefunden wird. Mathematisch zeigt sich dies daran, dass die Hilfsgröße  $D$  nach Gl. (1.143) positive Werte annimmt. Physikalisch ist dies damit zu erklären, dass der Druck höher ist als die kritischen Drücke der beiden Reinstoffe ( $p_{c,1} = 48,72$  bar und  $p_{c,2} = 33,70$  bar). Dennoch kommt es zur Ausbildung eines Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts.

Die Abb. 1.36 zeigt einen Vergleich experimenteller Daten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts im System Ethan (1) -Pentan (2) [1.28] mit den Vorhersagen der *van der Waals* bzw. der *Peng-Robinson*-Zustandsgleichung für Temperaturen von  $4,4$  und  $138,7^\circ\text{C}$ .

Bei  $4,4^\circ\text{C}$  sind beide Komponenten noch unterkritisch. Die *Peng-Robinson*-Gleichung kann die experimentellen Werte sowohl für den Siededruck als auch die Dampfphasenzusammensetzung sehr gut vorhersagen, wobei lediglich die kritischen Daten und die azentrischen Faktoren der Reinstoffe verwendet werden. Dies gelingt insbesondere deshalb, weil die Reinstoffdampfdrücke sehr gut vorhergesagt werden können. Wie bereits in Aufgabe 1.14 gezeigt, ist die *van der Waals*-Zustandsgleichung nicht in der Lage, Reinstoffdampfdrücke quantitativ richtig wiederzugeben. Folglich kann auch der Siededruck eines Mehrkomponentengemischs nicht adäquat vorhergesagt werden. Es werden immer zu hohe Drücke berechnet.



**Abb. 1.36** Isotherme Phasengleichgewichte im System Ethan (1)-*n*-Pentan (2) bei 4,4 und 137,8 °C: Vergleich experimenteller Daten [1.28] mit Rechenergebnissen der *van der Waals*- bzw. der *Peng-Robinson*-Zustandsgleichung.

- experimentelle Werte der Siedelinie
- experimentelle Werte der Taulinie
- experimenteller kritischer Punkt (geschätzt von [1.28])
- Siede- und Taulinie berechnet mit vdW-Gleichung
- Siede- und Taulinie berechnet mit PR-Gleichung
- ▲, △ berechnete kritische Punkte (Berührungspunkt von Siede- und Taulinie)

Bei 138,7 °C zeigt sich ein besonderes Phänomen. Die Komponente Ethan (1) ist hierbei schon überkritisch, d. h., es kann kein Reinstoffdampfdruck mehr angegeben werden. Dennoch findet man bei kleinen bis mittleren Gehalten an Leichtsieder (links in Abb. 1.36) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte. Die Siedelinse verläuft nun aber nicht wie üblich vom Reinstoffdampfdruck des Schwersieders (2) zum Reinstoffdampfdruck des Leichtsieders (1) (vgl. 4,4 °C), sondern hat sich von der rechten Druckachse abgelöst. Es ergibt sich eine geschlossene Siedelinie mit einem Druckmaximalwert. An diesem Punkt, dem sogenannten *binären kritischen Punkt*, treffen sich die Siede- und Taulinie, d. h., Dampf- und Flüssigphase werden in allen Eigenschaften identisch. Rechts von der Siedelinie, d. h. bei  $x_1 > 0,62$ , werden bei 137,8 °C keine Phasenübergänge mehr beobachtet.

Dieses Phänomen wird sowohl experimentell beobachtet als auch von den beiden Zustandsgleichungen vorhergesagt. Wiederum liefert die *Peng-Robinson*-Gleichung eine deutlich bessere Wiedergabe der experimentellen Daten.

Die Berechnung von Phasengleichgewichten in der Nähe des kritischen Punktes verlangt nach sehr guten Startwerten, da andernfalls meist nur die „triviale“

*Lösung* mit  $x_1 = y_1$  und beliebigem Druck gefunden wird. Es bietet sich deshalb an, sich an den kritischen Punkt mit immer kleiner werdenden Schrittweiten heranzutasten und dabei jeweils Startwerte durch lineare oder quadratische Extrapolation zu verwenden (vgl. Gln. (1.182) und (1.183)). Falls damit keine Lösung gefunden wird, muss die Schrittweite verkleinert werden.

## Anhang

### Allgemeine Vorgehensweise bei der Auslegung von Einrichtungen zur thermischen Gemischzerlegung

Bei der Auslegung von Einrichtungen zur thermischen Trennung von Gemischen und bei ihrer Zusammenfassung zu ganzen Trennstufen bzw. Prozessschritten in Chemieanlagen wählt man im Allgemeinen die in Tab. 1.10 in Form einer Arbeitsschrittabelle dargestellte Vorgehensweise. Das Hintereinander der einzelnen Arbeitsschritte in der Tabelle bedeutet nicht notwendigerweise ein zeitliches Nacheinander. Heutzutage wird vielmehr angestrebt, möglichst viele der genannten Arbeitsschritte zeitlich parallel ablaufen zu lassen (*simultaneous engineering*), wozu vielfältige Methoden des *Projektmanagements* (z. B. Netzplantechnik, Gantt-Plan) eingesetzt werden (vgl. auch [1.17]). Zudem ist man bestrebt, im Sinne einer ganzheitlichen Betrachtung des *Gesamtverfahrens*, nicht nur das einzelne thermische Trennverfahren zu optimieren, sondern die Wechselwirkungen mit anderen Teilen des Verfahrens, z. B. mit dem Reaktionsschritt, zu berücksichtigen. Eine derartige *Optimierung* des Gesamtverfahrens gelingt vorzugsweise unter Verwendung leistungsfähiger *Prozesssimulationswerkzeuge*, mithilfe derer alle in Wechselwirkung stehenden Verfahrensteile simultan optimiert werden können.

In den folgenden Kapiteln werden vornehmlich Beispiele zur verfahrenstechnischen Auslegung und Dimensionierung einzelner Trennstufen behandelt, da dies zum Verständnis der thermischen Trennverfahren unabdingbare Voraussetzung ist. Zur sich anschließenden Festigkeitsrechnung und Konstruktion der Anlagenteile sei auf die Literatur der Bereiche Technische Mechanik und Apparatebau verwiesen.

**Tab. 1.10** Vorgehensweise bei der Planung von Chemieanlagenstufen zur thermischen Trennung von Gemischen.

- 
- Auswahl des bestgeeigneten Verfahrens zur Lösung des gestellten Trennproblems und Positionierung des Trennverfahrens im Netzwerk des Gesamtverfahrens (Prozesssynthese), Gesichtspunkte für die Auswahl eines Trennverfahrens: Wirtschaftlichkeit des Trennverfahrens unter Beachtung der Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens, Umweltverträglichkeit, Betriebssicherheit,
  - Verfahrensentwicklung<sup>a)</sup>  
Anpassung des Trennverfahrens an das Trennproblem durch Festlegung der Bauform und der Einbauten des Trennapparates (evtl. Entwicklung bzw. experimentelle Erprobung des Trennapparates im Labor-, Miniplant- und/oder Pilotmaßstab, Maßstabsübertragung (*scale-up*) auf technische Abmessungen),
  - Festlegung der Betriebsform des Trennapparats (diskontinuierlich, kontinuierlich, Umschalt-Wechselbetrieb),
  - Ermittlung der Reinstoffgrößen der kontaktierenden Phasen,
  - Ermittlung der Phasengleichgewichte,
  - Verfahrenstechnische Auslegung des Trennapparates:
    1. *Thermodynamische Auslegung*  
Gleichgewichtslimitierte Trennverfahren: Erste Abschätzung der stoff- und wärmetauschenden Apparatelänge mit grafischen Verfahren oder *Short-Cut*-Methoden (Modell der theoretischen Stufe); rigorose Simulation des Verfahrens mit einem Prozesssimulator; Ermittlung der erforderlichen Apparatelänge auf Basis von halbtechnisch experimentell bestimmten Wirkungsgraden;  
stoffübergangslimitierte Trennverfahren: Berechnung der stoff- und wärmetauschenden Apparatelänge mithilfe der kinetischen Theorie des Stoff- und Wärmeübergangs,
    2. *Fluiddynamische Auslegung*  
Bemessung des Apparatdurchmessers entsprechend Flutbelastungsbetrachtungen oder auf Basis der erforderlichen mittleren Verweilzeit bzw. des angestrebten Verweilzeitspektrums; Bemessung der Zu- und Ablaufstutzenquerschnitte und Festlegung der Stutzenstellung; räumliche Positionierung und Verteilung der Einbauten über die Apparatelänge entsprechend den bei der Apparatelängenberechnung getroffenen Festlegungen,
  - Verfahrenstechnische Auslegung der peripheren Teile der Trennanlage (Pumpen, Wärmeübertrager, Behälter, Phasentrenngefäße etc.),
  - Optimierung der Trennanlage, beispielsweise gemäß der Forderung nach minimalen Gesamtkosten der Trennung;
  - Festlegung der mess- und regelungstechnischen Einrichtungen der Trennanlage,
  - Entwicklung des Verfahrensfließbildes<sup>b)</sup> der Trennanlage,
  - Entwicklung des Rohrleitungs- und Instrumentenschemas (RI-Fließbild)<sup>b)</sup>,
  - Festigkeitsrechnung und Konstruktion der Anlagenteile,
  - Festlegung der räumlichen Zuordnung der Anlagenteile (Fundamentplan, Aufstellungsplan, Rohrleitungsisometrien, 3-D-Modell)<sup>b)</sup>.
- 

a) [1.17, 1.18].

b) [1.17, 1.19, 1.20].

## Literatur

- 1.1 Sattler, K. (2001) *Thermische Trennverfahren*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 1.2 Atkins, P.W. (1990) *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 1.3 VDI (2002) *VDI-Wärmeatlas*, 9. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf.
- 1.4 Merck KGaA (2005) CD-ROM Chem-DAT: Die Merck Chemie Datenbank.
- 1.5 Gmehling, J., Onken, U. und Arlt, W. (1977) Vapor-liquid equilibrium data collection, in *Dechema Chemistry Data Series*, DECHEMA, Frankfurt/Main (fortlaufende Serie mit mehr als 40 Bänden).
- 1.6 Reid, R.C., Prausnitz, J.M. und Poling, B.E. (1987) *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York.
- 1.7 Renon, H. und Prausnitz, J.M. (1968) *AICHE J.*, **14**, 135.
- 1.8 Renon, H. und Prausnitz, J.M. (1969) *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, **8** (3), 413.
- 1.9 EXCEL – eingetragenes Warenzeichen der Microsoft Corporation.
- 1.10 Landolt-Börnstein (Hrsg.) (ab 1961) *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer, Berlin.
- 1.11 Xia, J. (1998) Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wässrigen Lösungen, Dissertation Universität Kaiserslautern.
- 1.12 Ezrochi, L.L. (1959) *Tr.-Vsesoj. Nauchno-Issl. Inst. Galurgii*, **36** (36), (in Westmeier, S. (1985) Stoffwerte, in *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, Teil 7, Kapitel 10, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, S. 317).
- 1.13 Westmeier, S. (1985) Stoffwerte, in *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, Teil 7, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 1.14 Redlich, O. und Kister, A.T. (1948) *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341–348.
- 1.15 Herington, E.F.G. (1951) Test for consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457–470.
- 1.16 Gmehling, J., Menke, J. und Schiller, M. (1994) Activity coefficients at infinite dilution, in *Dechema Chemistry Data Series*, Bd. 9, DECHEMA, Frankfurt/Main.
- 1.17 Sattler, K. und Kasper, W. (2000) *Verfahrenstechnische Anlagen*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 1.18 Vogel, G.H. (2002) *Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- 1.19 May, H. (1969) *Anlagenprojektierung in der Verfahrensindustrie*, Hüthig, Heidelberg.
- 1.20 Mach, E. (1972) *Planung und Einrichtung chemischer Fabriken*, Sauerländer, Aarau.
- 1.21 van der Waals, J.D. (1873) Over de Continuïteit van den gas- en vloeistoeftoestand, Dissertation Universität Leiden.
- 1.22 Peng, D.-Y. und Robinson, D.P. (1976) A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15** (1), 59–64.
- 1.23 Lüdecke, C. und Lüdecke, D. (2000) *Thermodynamik*, Springer, Berlin
- 1.24 Pitzer, K.S., Lippmann D.Z., Curl, R.F., Huggins C.M. und Petersen, D.E. (1955) The volumetric properties of fluids. II. compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433–3440.
- 1.25 Bronstein, I.N. und Semendjajew, K.A. (1987) *Taschenbuch der Mathematik*, 23. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Thun.
- 1.26 Lewis, G.N. (1901) Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge. *Z. Phys. Chem.*, **38**, 205–226.
- 1.27 Pfennig, A. (2004) *Thermodynamik der Gemische*, Springer, Berlin.
- 1.28 Reamer, H.H., Sage, B.H. und Lacey, W.N. (1960) Phase equilibria in hydrocarbon systems – Volumetric and phase behavior of ethane-*n*-pentane system. *J. Chem. Eng. Data*, **5** (1), 44–50.