



Einführung in die Thermische Verfahrenstechnik (TVT)

Vorbemerkungen	2
Grundlagen der Destillation	4
Gleichgewicht.....	5
Ideale Gemische	5
Reale Gemische.....	8
Prozessführung und Bilanz	9
Absatzweise Destillation.....	9
Kontinuierliche Destillation	11
Kinetik	14
Analogie kinetischer Ansätze.....	16
Konsequenzen aus der Kinetik	17
Kinetik der Wärmeübertragung.....	18
Energetische Optimierung	23

Vorbemerkungen

Die Vorlesung VERFAHRENSTECHNIK soll dazu dienen, den StudentInnen bereits im stark konstruktiv geprägten Grundstudium einen Einblick zu vermitteln in die Problemstellungen und die Gedankenwelt dieser Ingenieurdisziplin.

Heute wird mit Verfahrenstechnik meist die Silhouette petrochemischer Komplexe wie diejenige der Ethylenanlage Antwerpen assoziiert, Abb. 1.



Abb. 1: Skyline der Ethylenanlage Antwerpen

Dies ist jedoch deutlich zu kurz gegriffen, denn Verfahrenstechnik, bis ins 20. Jahrhundert hinein Verbrauchsgütertechnik¹ genannt, beschäftigt sich mit der Umwandlung von Stoffen in allen Industriezweigen. Im Unterschied zur Fertigungstechnik, die „nur“ die Form ändert, wandelt die Verfahrenstechnik in erster Linie den Stoff, sei es in der Petrochemie (Erdöl → Treibstoffe, Kunststoffe etc.), der Automobiltechnik (schadstoffbelastetes → gereinigtes Abgas), der Zementindustrie (Mineralien → Zement) oder auch der Lebensmitteltechnik (Trauben → Wein → Branntwein). Oder mit den Worten des Gründervaters der Dresdener Verfahrenstechnik² Prof. Bösl^{er} allgemeingültig und dennoch treffend formuliert:

> Es ist Sinn der Verfahrenstechnik, das Unmögliche möglich zu machen, und zwar auf blödsinnig einfache Art und Weise. <

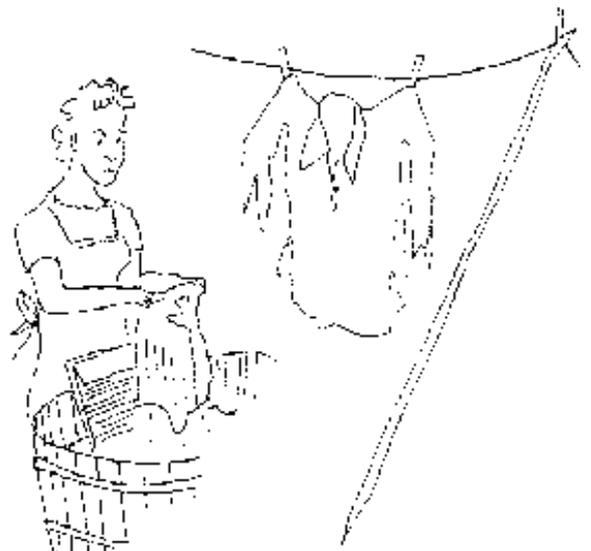
¹ Der VDI-Fachausschuss „Verbrauchsgütertechnik“ wurde 1938 umbenannt, nachdem die Zementindustrie gegen diesen Namen Bedenken anmeldete – Zement ist schließlich kein Verbrauchsgut. Mit „Verfahrenstechnik“ wurde eine zwar allumfassende, aber leider ziemlich nichts-sagende Bezeichnung gefunden. International ist der wesentlich griffigere Begriff PROCESS ENGINEERING gebräuchlich.

² Niedergeschrieben von seinen Studenten des IJ 1959 in ihrem „Lehrbrief“ anlässlich ihres Abschlussballs 1964, erschienen im „VEB Verlag Jift und Jalle, Dresden“

Obige Aufzählung zeigt, dass jeder von uns ständig mit Verfahrenstechnik in Berührung kommt: Wir führen verfahrenstechnische Tätigkeiten selbst aus, meist jedoch, ohne uns dessen bewusst zu sein, oder greifen auf Produkte der Verfahrenstechnik zurück. Dies beginnt morgens mit dem Kaffeekochen (sprich Extraktion, wie auch das Teekochen), setzt sich im Laufe des Tages fort mit der Zubereitung von Speisen (Erwärmen, Trocknen u.a.), allerlei anderen Arbeiten im Haushalt und endet spät abends mit dem Genuss eines hoffentlich³ nicht selbst erzeugten Weinbrands – dieser wird mittels fraktionierter Destillation hergestellt. Diese kurze Aufzählung mag deutlich machen, dass der Haushalt bei der Lösung vieler verfahrenstechnischer Probleme Pate stand, auch wenn diese selbst heute eher aus der Industrie, bspw. der Automobil⁴- oder der Chemieindustrie stammen. Dabei muss sich die Industrie mit den verwendeten Verfahren intensiver auseinandersetzen, als dies im Haushalt geschieht:

- Wer Wäsche zum Trocknen auf die Leine hängt, wartet, bis sie trocken ist und nimmt sie dann wieder ab, siehe nebenstehende Abbildung aus oben zitiertem Lehrbrief (Anm. 2). Trocknungszeit und Produktschädigung durch schnelle Trocknung spielen dabei meist keine Rolle. Anders sieht die Sache aus, wenn in einem Automobilwerk täglich tausende Karossen mehrschichtig lackiert und nach jedem Schichtauftrag von Neuem getrocknet werden müssen.
- Wer Kaffee kocht, nimmt Pulver nach Erfahrung und Fingerspitzengefühl. Qualitätskontrolle findet über den Geschmackssinn statt. Wer hingegen pharmazeutische Wirkstoffe extrahiert, darf sich weder auf sein Fingerspitzengefühl noch auf seinen Geschmack verlassen.

> Wenn der Laie Trocknung hört, denkt er an seine Wäsche. Das ist am einfachsten; man hängt sie raus und überläßt sie ihrem Schicksal. Fragen Sie mal Ihre Hausfrau! <



In Anbetracht des knappen Stundenkontingents kann diese Vorlesung nicht mehr sein als ein

„Schnuppern“ in ausgewählte Bereiche der TVT. Deshalb der Versuch, am Beispiel der Destillation, des wohl bekanntesten Verfahrens der TVT, zwar punktuell, aber doch typisch mit dem Arbeitsgebiet bekannt zu machen und exemplarisch

- die kontinuierliche und die chargenweise Prozessführung,
- die Auslegung des Prozesses mittels Bilanz, Gleichgewicht und Kinetik,
- die Stromführung und ihren Einfluss auf den Prozess,
- die energetische Optimierung des Verfahrens
- sowie die Überführung des einfachen Prinzips der Destillation in das überlegene Verfahren der Rektifikation

vorzustellen. Für die Destillation ebenfalls wichtige Fragen wie Werkstoffauswahl oder auch Transportprobleme (Abb. 2), die den Arbeitsalltag des Verfahrenstechnikers mit bestimmen, gehören nicht zur TVT und werden in dieser Einführung nicht berücksichtigt.

³ nicht nur die Alkoholsteuer spricht dagegen, vgl. Anmerkung 7

⁴ in der Automobilindustrie arbeiten heute mehr Verfahrenstechnik-Absolventen als in der Chemischen Industrie, bspw. in der Entwicklung von Motoren, von Oberflächentechnik oder von Abgaskatalysatoren



Abb. 2: Transport von Kolonnen

Aufgrund des Charakters der Vorlesung wurde an einigen Stellen mehr Wert auf eine verständliche Darstellung als auf wissenschaftliche Exaktheit gelegt. Verweise im Text auf Vorlesungen des Hauptstudiums gelten grundsätzlich für die Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik. Für alle anderen Vertiefungsrichtungen gelten sie je nach fachlicher Nähe zur allgemeinen Verfahrenstechnik mit mehr oder weniger großen Einschränkungen. Vertikale Striche am linken Blattrand markieren nicht klausurrelevante Passagen.

Grundlagen der Destillation

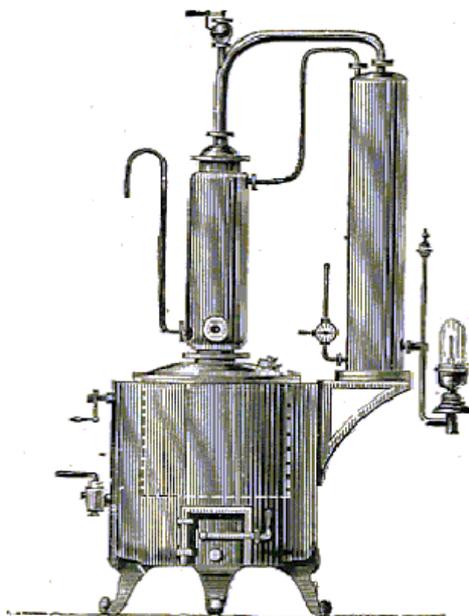


Fig. 200.

Darstellung einer Destille in Ost, H.: Lehrbuch der Chemischen Technologie. Verlag Gebr. Jänecke, Hannover, 1903

Destillation⁵ ist neben Trocknung, Extraktion, Absorption, um nur einige zu nennen, das wohl häufigste und auch bekannteste Verfahren der Thermischen Verfahrenstechnik. Bei der Destillation wird zur Trennung eines molekulardispersen Gemisches die Eigenschaft ausgenutzt, dass aus einem Flüssigkeitsgemisch (in der Regel) bevorzugt die leichterflüchtige Komponente⁶ (der „Tiefsieder“) in die Gasphase entweicht. Bei der Destillation ist also immer sowohl eine Flüssig- als auch eine Gasphase vorhanden, wobei die Gasphase aus verdampfter Flüssigkeit besteht.

Die bekannteste Anwendung der Destillation und ihr historischer Ursprung ist die Herstellung von Branntwein („Schnaps-Brennen“).

Dabei entspricht die Bezeichnung „Brennen“ nicht dem heutigen Sprachgebrauch: Wenn Wein im Kochtopf auf der Herdplatte gekocht wird, würde niemand von „Brennen“ sprechen – obwohl dies nichts anderes ist als Destillation mit dem

⁵ einschließlich der mehrstufigen Destillation („Rektifikation“), siehe die markanten Rektifizier-Kolonnen in Abb. 1

⁶ d.h. die Komponente mit dem höheren Satttdampfdruck, die demgemäß als Reinstoff bei der tieferen Temperatur siedet

Unterschied, dass der beim Kochen entstehende alkoholreiche Dampf nicht wieder kondensiert und also nicht als flüssiges, alkoholreiches „Destillat“ gewonnen wird⁷. Im einfachsten Fall, und nur davon handelt diese Vorlesung, wird ein binäres Gemisch⁸ – beispielsweise Ethanol und Wasser bei der Spirituosenherstellung oder Sauerstoff und Stickstoff bei der Luftzerlegung⁹ – getrennt, wobei die Symbole x, y und z im Folgenden die Molenbrüche („molaren Konzentrationen“) der leichterflüchtigen Komponente in der Flüssig- (x), der Gasphase (y) und im Zulauf (z¹⁰) bezeichnen. Da die leichterflüchtige Komponente bevorzugt in die Gasphase entweicht, sich also im Dampf an- und in der Flüssigkeit abreichert, gilt $y > z > x$. Bei hoher Trenngüte soll sich $y/x \gg 1$ einstellen, wenn man an die Produktreinheit denkt, bzw. $(1-y)/(1-x) \ll 1$ mit Blick auf verbleibende Produktverunreinigungen. Als Maß für die Trenngüte dient der Trennfaktor ω :

$$\omega = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad \text{Gl. (1)}$$

Gl. (1) umgestellt ergibt den Zusammenhang $y = f(x)$,

$$y = \frac{\omega * x}{1 - x + \omega * x} \quad \text{Gl. (2)}$$

Der Trennfaktor (oder genauer die weiter unten eingeführte relative Flüchtigkeit) lassen sich aus Betrachtungen über das Gleichgewicht ermitteln, wie im Folgenden gezeigt wird.

Gleichgewicht

Betrachtungen zum Gleichgewicht sind Bestandteil der Vorlesung Mehrphasenthermodynamik im fünften Semester. Dies ist nicht Teil der TVT, jedoch sind die in der TVT behandelten Stofftrennprozesse nur über das Gleichgewicht verständlich. Oder in den Worten von Prof. Böslers: *„Der Chemiebetrieb ist nichts anderes als ein Zuchthaus – alles geschieht aus Zwang“*. Und was hat diese Äußerung mit Gleichgewicht zu tun? Ein kurzer Abstecher in die Technische Mechanik verdeutlicht es: Angenommen, eine ruhende Kugel soll von einem ans andere Ende eines horizontalen Bretts gebracht werden. Dazu ließe sich das Brett-Ende, an dem die Kugel liegt, etwas anheben. Dadurch wird mittels Energieeintrag ein Nicht-Gleichgewichtszustand hergestellt, unter dessen Einfluss die Kugel *freiwillig und ohne weiteres Zutun* in die richtige Richtung rollt, nämlich in die Richtung des neuen Gleichgewichts. Der „Zwang“ in Prof. Böslers Sinne ist also nichts anderes als die momentane Abweichung vom Gleichgewicht, hervorgerufen durch einen Eingriff ins System. Genau so geht die TVT vor: Einstellen eines Nicht-Gleichgewichtszustands und abwarten. Die Frage ist nur, wie lange.

Die folgenden Erörterungen beschränken sich auf das Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase – eine feste Phase tritt bei der Destillation nicht auf.

Ideale Gemische

Warum und wie selektiv sich Hoch- und Tiefsieder trennen, oder kurz gesagt wie hoch der Trennfaktor ist, wird in diesem Kapitel behandelt.

Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wird in der Mehrphasenthermodynamik ausführlich behandelt, jedoch erst im Hauptstudium. Deshalb wird hier vorab eine kurze, anschauliche Herleitung für ideale Gemische gegeben. Dabei bedeutet der hoch-

⁷ vor einem entsprechenden Versuch sei gewarnt: Ohne weitere Vorkehrungen wird kein sauberes „Destillat“, sondern „Fusel“ gewonnen, der auch Methanol enthält, teilweise in Konzentrationen, die bei Genuss zur Erblindung oder sogar zum Tod führen

⁸ bzw. ein Gemisch, das im Wesentlichen aus nur zwei Komponenten besteht und bei dem evtl. vorhandene weitere (Spuren-) Komponenten vernachlässigt werden. Ob diese Vernachlässigung statthaft ist, ist je nach Aufgabenstellung im Einzelfall zu beurteilen – siehe die Wirkung von Methanol im Fusel oder den ökonomischen Wert selbst von Spuren von Edelgasen in Luft

⁹ Die Luftzerlegung findet bei etwa -170 °C statt, da bei höheren Temperaturen keine flüssige Phase existiert. Aus dem selben Grund laufen auch die Destillationskolonnen in Ethylenanlagen im kryogenen (tiefkalten) Bereich.

¹⁰ bei bekanntem Aggregatzustand des Zulaufs wäre seine Zusammensetzung günstiger mit x_F bzw. y_F zu bezeichnen

gestellte Index * den Gleichgewichtswert, z.B. p_i^* den Sattdampfdruck der Komponente i als Reinstoff. Einzige Ausnahme ist der Index ** in p_i^{**} , der den Gleichgewichts-Partialdruck der Komponente i im Gemisch meint - p_i^* ist bereits anders belegt.

Das RAOULT'sche Gesetz

Es wird angenommen, dass sich in der Destillationsblase Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit einstellt. Gleichgewicht ist definitionsgemäß dann erreicht, wenn keine zeitlichen Änderungen mehr im System stattfinden. Das setzt u.a. voraus, dass der Behälter ideal wärmedämmend ist und beide Phasen, also Flüssigkeit und Dampf, die selbe Temperatur und den selben Druck haben. Aber auch im Gleichgewicht befinden sich die Moleküle in ständiger, zielloser Bewegung (Brown'sche Molekularbewegung). Im Gleichgewicht wechseln gleich viele Moleküle pro Zeiteinheit vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand wie umgekehrt, sodass sich keine makroskopischen zeitlichen Änderungen ergeben. Allein aus dieser Überlegung lässt sich das Gleichgewicht, das sich in der Destillierblase einstellt, berechnen. Dazu wird zunächst das Gleichgewicht beim Sieden eines Reinstoffs betrachtet:

Siedender Reinstoff

Betrachtet man zunächst einen siedenden Reinstoff (dieser Stoff trage den Index 1), z.B. Wasser/Wasserdampf oder Ethanol/Ethandampf, in einem geschlossenen Behälter, so ist der Druck im Behälter temperaturabhängig. Der Sattdampfdruck ist für die technisch relevanten Stoffe bekannt und liegt als Dampfdruckkurve $p^*=f(T)$ vor, siehe Abb. 3.

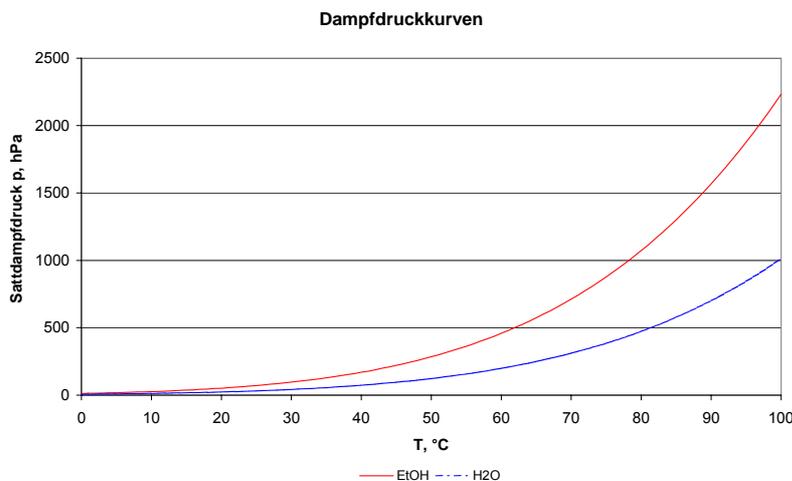


Abb. 3
Dampfdruckkurven von Ethanol und Wasser im Bereich 0°C bis 100°C

Im Gleichgewicht wechseln auch bei Reinstoffen gleich viele Moleküle pro Zeiteinheit vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand wie umgekehrt, siehe Abb. 4.

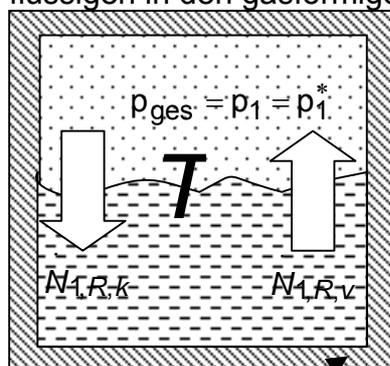


Abb. 4
Gleichgewicht beim Sieden von Reinstoffen: Beide Phasen (Dampf und Flüssigkeit) haben die selbe Temperatur. Kondensierender und verdampfender Mengenstrom sind gleich groß.

Wärmedämmung

Das bedeutet

$$N_{1,R,v} = N_{1,R,k} \quad \text{Gl. (3)}$$

wobei die Indices 1 für Stoff 1 (das kann insbesondere die leichtersiedende Komponente des eigentlich interessierenden Gemischs sein) und R für Reinstoff stehen.

Moleküle aus dem Dampf können nur kondensieren, wenn sie zufällig auf die Oberfläche der Flüssigkeit treffen. Die Anzahl der auftreffenden Moleküle ist proportional zur Dampfdichte, diese wiederum gem. idealem Gasgesetz zum Druck, in diesem Fall also zum Sattdampfdruck.

$$N_{1,R,k} = \text{const}_1 * A * p_1^* \quad \text{Gl. (4)}$$

Dabei ist A die Phasengrenzfläche, d.h. die Kontaktfläche von Flüssigkeit und Dampf.

Siedendes binäres Gemisch

Der Gesamtdruck im Dampfraum setzt sich additiv aus den Partialdrücken p_1 und p_2 der beiden Komponenten zusammen. An der Oberfläche der Flüssigkeit befinden sich Moleküle beider Komponenten, wobei die Belegung der Oberfläche mit den beiden Molekülararten der Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht.

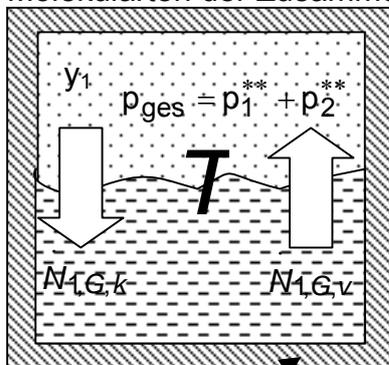


Abb. 5

Gleichgewicht beim Sieden von Gemischen: Beide Phasen (Dampf und Flüssigkeit) haben die selbe Temperatur. Kondensierender und verdampfender Gesamt- als auch Teil- Mengenstrom sind gleich groß.

Wärmedämmung

Da nur die sich zufällig an der Phasengrenze (d.h. Flüssigkeitsoberfläche) befindlichen Moleküle verdampfen können, heißt das für die leichtflüchtigere Komponente

$$N_{1,G,v} = N_{1,R,v} * x_1 \quad \text{Gl. (5)}$$

siehe Abb. 5. Der Index 1 steht für die leichtflüchtigere Komponente und G für Gemisch.

Analog Gl. (4) kondensieren

$$N_{1,G,k} = \text{const}_1 * A * p_1^{**} \quad \text{Gl. (6)}$$

Nachdem die Beschreibung des Gleichgewichts nach Gl. (3) analog auch für Gemische gilt,

$$N_{1,G,v} = N_{1,G,k} \quad \text{Gl. (7)}$$

ergibt sich aus den Gl. (3) bis Gl. (7) das RAOULT'sche GESETZ

$$p_1 = p_1^{**} = x_1 * p_1^* \quad \text{Gl. (8)}$$

Der Trennfaktor idealer Gemische im Falle der Gleichgewichts-Einstellung

Gekoppelt mit dem DALTON'schen GESETZ

$$p_1 = y_1 * p_{ges} \quad \text{Gl. (9)}$$

das besagt, dass der Gesamtdruck p_{ges} die Summe der Partialdrücke, also $p_{ges} = \sum p_i$ ist (da definitionsgemäß $\sum y_i = 1$ ist), ergibt sich

$$y_1 = y_1^* = x_1 \cdot p_1^* / p_{ges} \quad \text{Gl. (10)}$$

und damit der Trennfaktor aus Gl. (1) für ideale binäre Gemische zu

$$\omega = p_1^* / p_2^* \quad \text{Gl. (11)}$$

wobei die Indices 1 und 2 für die leichter- und die schwererflüchtige Komponente stehen. Daraus ergibt sich mit Gl. (2) der gesuchte Zusammenhang $y=f(x)$ zwischen den Zusammensetzungen von Dampf- und Flüssigphase, die sog. Gleichgewichtskurve:

$$y = \frac{(p_1^* / p_2^*) \cdot x}{1 - x + (p_1^* / p_2^*) \cdot x} \quad \text{Gl. (12)}$$

Das Verhältnis

$$\alpha = p_1^* / p_2^* \quad \text{Gl. (13)}$$

wird als relative Flüchtigkeit bezeichnet. Es stellt das Verhältnis zweier Satttdampfdrücke dar, ist also eine rein physikalische Größe. Dem gegenüber ist der Trennfaktor ω nach Gl. (1) definiert und bei der einstufigen Destillation nur wegen der getroffenen Voraussetzung der Gleichgewichtseinstellung gleich der relativen Flüchtigkeit.

Das Gleichgewicht nach Gl. (2), dargestellt für verschiedene ideale Gemische mit unterschiedlichen rel. Flüchtigkeiten zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 5$ gem. Gl. (13)), ergibt das McCabe-Thiele-Diagramm, Abb. 6.

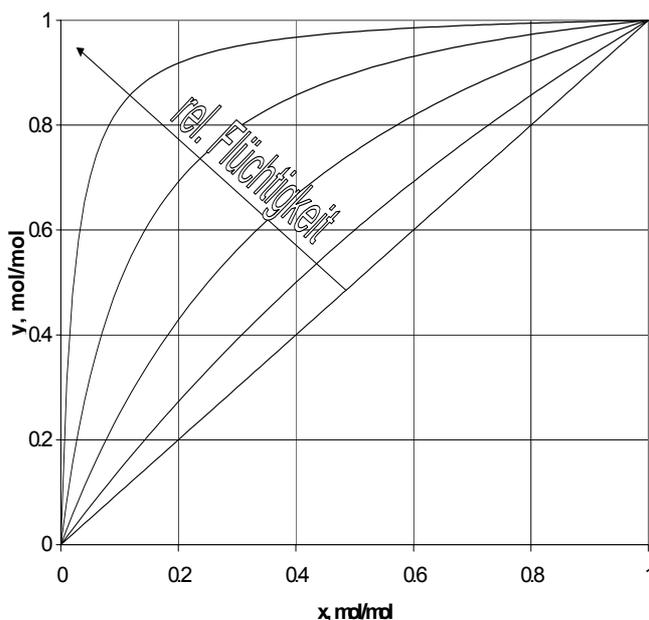


Abb. 6: McCabe-Thiele-Diagramm für fünf Gemische mit unterschiedlichem, aber temperaturunabhängigem Trennfaktor zwischen 1 (das ergibt die Diagonale) und 5.

Reale Gemische

In einführenden Vorlesungen zur Destillation wird häufig, so auch hier, die Herstellung von Branntwein behandelt, also das System Ethanol / Wasser bemüht. Hierzu ist fest zu halten, was schon aus der Oberstufe des Gymnasiums bekannt sein sollte: Dass sich nämlich Wasser nicht „ideal“ verhält, weil es in vielerlei Hinsicht von der Regel¹¹ abweicht. Ursache ist zumeist die Wasserstoffbrücken-Bildung, die dazu führt, dass sich mehrere Wasser-Moleküle zu einem größeren Verbund anlagern. Dadurch ist das „scheinbare Molekulargewicht“ höher als dasjenige des einzelnen Moleküls, was – und hier wird's interessant – zu einer Erniedrigung des Satttdampfdrucks bzw. einer Siedepunkterhöhung führt: Unpolare Moleküle mit ähnlicher Molmasse wie Wasser sieden bei Normaldruck

¹¹ erinnert sei bspw. an die Dichteanomalie des Wassers oder seine ungewöhnlich hohe Verdampfungsenthalpie

schon bei deutlich tieferen Temperaturen¹², Wasser erst bei plus 100°C! Dieses atypische Verhalten hat auch Auswirkungen auf das Gemisch Ethanol / Wasser, siehe Abb. 7: Bei hoher Wasserkonzentration (d.h. niedriger Ethanolkonzentration x) verhält sich das Gemisch ähnlich wie die in Abb. 6 dargestellten idealen Gemische. Bei hoher Ethanolkonzentration werden die vorher über Wasserstoffbrücken miteinander verbundenen Wassermoleküle vereinzelt, das „scheinbare Molekulargewicht“ des Wassers sinkt. Damit steigt sein „scheinbarer Sattampfdruck“ und der Trennfaktor gem. Gl. (13) nähert sich dem Wert eins, also der Diagonale. Im Bereich $x > 89$ mol-% („azeotroper Punkt“, entsprechend 96 vol-%) ist Wasser dann sogar leichter flüchtig als Ethanol, womit der Trennfaktor etwas unter eins sinkt.

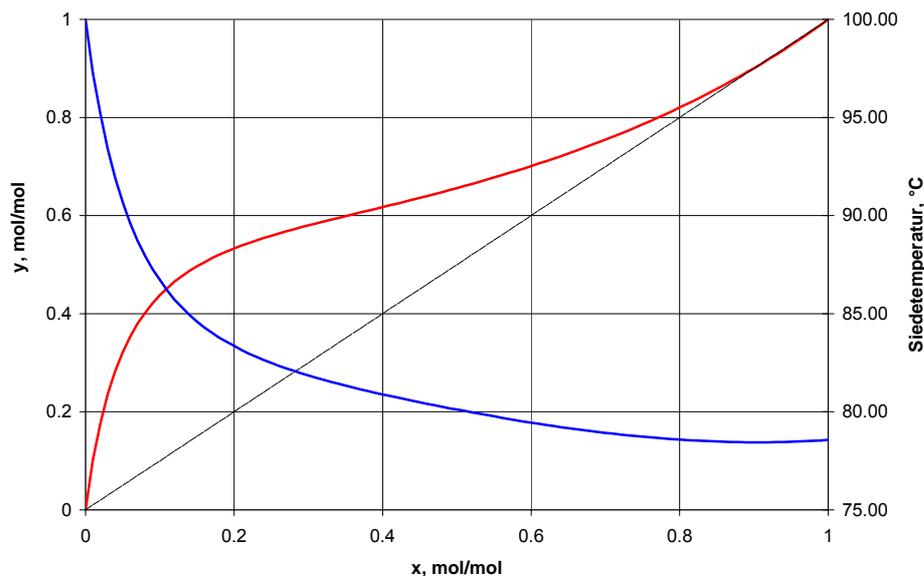


Abb. 7:
Phasengleichgewicht
Ethanol / Wasser
bei
1 bar

Auf das nicht-ideale Verhalten des Gemischs Ethanol / Wasser soll aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden – beim Schnaps-Brennen spielen Konzentrationen größer 17 mol-% ($\cong 40$ vol-%) eine eher geringe Rolle. Im Weiteren wird grundsätzlich von idealen Gemischen ausgegangen.

Prozessführung und Bilanz

Im Weiteren müssen zwei unterschiedliche Varianten zur Durchführung einer Destillation unterschieden werden: Die absatzweise und die kontinuierliche Destillation.

Absatzweise Destillation¹³

Wird die Destillation wie früher üblich chargenweise durchgeführt, so wird das zu trennende Gemisch in einen Behälter, die sog. Destillierblase, gefüllt. Anschließend wird die gefüllte Destillierblase mit dem Wärmestrom \dot{Q} beheizt, sodass die Flüssigkeit verdampft, siehe Abb. 8. Im Laufe der Zeit sinkt die Flüssigkeitsmenge in der Destillierblase von der Anfangsmenge N_0 auf N . Gleichzeitig ändert sich die Zusammensetzung der verbliebenen Flüssigkeit: Sie wird immer schwerflüchtiger, weil die leichtflüchtigere Komponente bevorzugt verdampft, ändert sich also von der anfänglichen Zusammensetzung x_0 auf x . Der momentan produzierte Dampf ist immer leichtflüchtiger als die momentan noch

¹² vgl. Wasser (H₂O) +100°C, Methan (CH₄) -161,7°C, Neon (Ne) -246,1°C

¹³ auch als chargenweise oder auch diskontinuierliche Destillation bezeichnet

vorhandene Flüssigkeit. Aber auch er wird immer schwerflüchtiger, je mehr die verbliebene Flüssigkeit an der leichtflüchtigen Komponente verarmt ist. Um das Leichtersiedende zu gewinnen, wird der Dampf vollständig kondensiert. Das Kondensat fließt in einen Sammelbehälter, denn üblicher Weise ist dies das wertvolle Produkt der Destillation, während der Rückstand (engl. waste) in der Blase verbleibt.

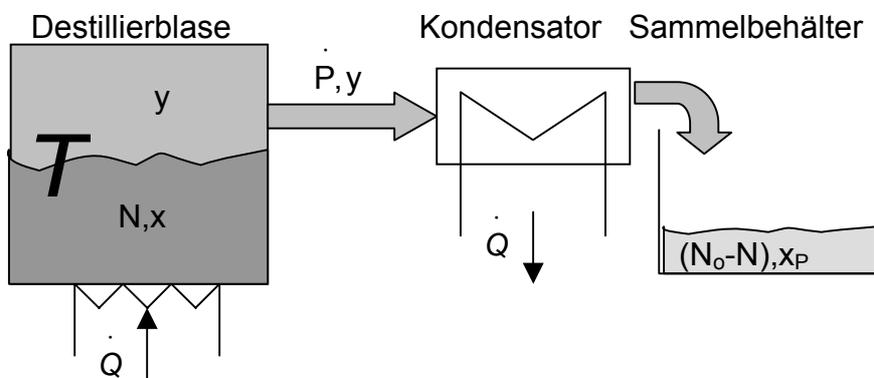


Abb. 8
Absatzweise Destillation

Die Zusammensetzung der beiden Phasen wird durch die Helligkeit der Grau-Töne angedeutet: Leichtsieder = weiß, Schwersieder = schwarz.

Daraus ergibt sich die Frage nach der Zusammensetzung

1. der verbliebenen Flüssigkeit (x)
2. des momentan produzierten Dampfes (y)
3. des seit Beginn des Prozesses im Sammelbehälter gesammelten Kondensats (x_P).

Diese Frage kann – wie in der Verfahrenstechnik typisch – mittels Überlegungen

- zur Bilanz
- zum (oben behandelten) Gleichgewicht
- zur Kinetik
- zur Koppelung von Bilanz, Gleichgewicht und Kinetik

geklärt werden, wobei Bilanz und Gleichgewicht bei der Destillation im Mittelpunkt des Interesses stehen und die Kinetik dem gegenüber weniger bedeutend ist. Denn hier laufen alle Vorgänge so schnell ab, dass sich das Gleichgewicht näherungsweise tatsächlich einstellt. Warum dieser Umstand besonders hervorgehoben wird und warum sich das Gleichgewicht nicht in jedem Fall einstellt, wird im Kapitel Kinetik erörtert.

Bilanz

Bei einem instationären Prozess¹⁴ lautet die Bilanz grundsätzlich, gleichgültig, ob die Gesamtmenge oder die Menge einer Komponente oder die Energie bilanziert wird,

die Differenz zwischen zu- und abfließendem Strom wird ge- bzw. entspeichert¹⁵.

Nachdem der zufließende Mengenstrom bei absatzweiser Destillation null ist (der Behälter wurde vor Prozessbeginn gefüllt!), lautet die Mengenbilanz also

$$0 - \dot{P} = dN / dt \quad \text{Gl. (14)}$$

bzw. integriert

$$\int_0^t \dot{P} * dt = N_o - N \quad \text{Gl. (15)}$$

Die Bilanz um die leichterflüchtige Komponente ergibt sich analog Gl. (14) zu

$$0 - \dot{P}y = d(N * x) / dt \quad \text{Gl. (16)}$$

¹⁴ Prozess, bei dem zeitliche Änderungen eintreten, bspw. eine sich ständig ändernde Flüssigkeitsmenge und -zusammensetzung

¹⁵ diese Bilanz gilt nicht nur für den instationären, sondern genau so auch für den stationären Prozess. Da beim stationären Prozess zeitliche Änderungen definitionsgemäß ausgeschlossen werden, also $dN/dt=0$ ist, vereinfacht sich die Bilanz entsprechend.

Mit Gl. (14) ergibt sich daraus

$$0 - \dot{P} y = N * (dx / dt) - \dot{P} x \quad \text{Gl. (17)}$$

Kombiniert man Gl. (2) und Gl. (17), so erhält man

$$\frac{1 - x + \omega * x}{(x^2 - x) * (1 - \omega)} * dx = - \frac{\dot{P}}{N} * dt \quad \text{Gl. (18)}$$

und nach Integration unter Berücksichtigung von Gl. (15) und unter der Annahme, dass $\omega \neq f(x)$ ist – siehe Gl. (11) zur Begründung dieser Annahme -

$$\frac{x}{x_0} * \left(\frac{1 - x_0}{1 - x} \right)^\omega = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\omega - 1} \quad \text{Gl. (19)}$$

Um den Zusammenhang zwischen der verbliebenen Flüssigkeitsmenge und ihrer Zusammensetzung mit Hilfe von Gl. (19) zu ermitteln, muss der Trennfaktor ω bekannt sein. Dieser wird aus Betrachtungen zum Gleichgewicht ermittelt.

Koppelung von Bilanz und Gleichgewicht

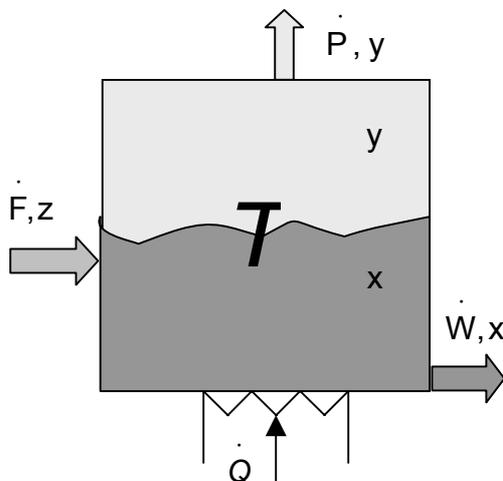
Mit Gl. (19) und Gl. (11) kann nun die Zusammensetzung x der verbliebenen Flüssigkeit in Abhängigkeit von ihrer Menge berechnet und die Zusammensetzung des momentan produzierten Dampfes dann aus Gl. (2) ermittelt werden. Die Zusammensetzung des gesammelten Kondensats ergibt sich aus der Tatsache, dass die Menge $(N_0 - N)$ aus dem Destillierbehälter verdampft und im Kondensat gesammelt wurde. In dieser ins Kondensat übergegangenen Gesamtmenge ist die Menge an Leichterflüchtigen $(N_0 x_0 - N x)$ enthalten, sodass sich die Konzentration an Leichterflüchtigem im Kondensat ergibt zu

$$x_p = \frac{\int_0^t \dot{P} * y * dt}{\int_0^t \dot{P} * dt} = \frac{N_0 * x_0 - N * x}{N_0 - N} \quad \text{Gl. (20)}$$

Kontinuierliche Destillation

Bei der kontinuierlichen Destillation wird der Destillierblase ein flüssiger Zulauf-Strom \dot{F} (engl. Feed) im Siedezustand mit der Zusammensetzung z zugeführt, siehe Abb. 9.

Abb. 9



Kontinuierliche Destillation

Die Zusammensetzung der beiden Phasen wird durch die Helligkeit der Grau-Töne angedeutet: Leichtsieder = weiß, Schwersieder = schwarz.

Die Destillierblase wird mit dem Wärmestrom \dot{Q} beheizt, sodass die Flüssigkeit im Behälter siedet. Dem Behälter wird ebenfalls kontinuierlich der dampfförmige Produkt-

strom \dot{P} („Product“), mit der Zusammensetzung y und der flüssige sog. Rückstand-Strom

\dot{W} („Waste“, dt. Abfall oder Rückstand) mit der Zusammensetzung x entnommen. Produkt und Rückstand sind historisch gewachsene Begriffe, denn meist war und ist das dampfförmige Kopfprodukt der Wertstoff (z.B. Branntwein bei der Spirituosenherstellung, dabei bleibt die alkoholarme „Schlempe“ als Rückstand übrig, oder Benzin und Leichtöl bei der Rohöl-Destillation, dabei bleibt Teer oder Schweröl als geringwertiger Rückstand zurück).

Es stellt sich die Frage nach den Zusammensetzungen von Kopfprodukt und Rückstand. Wie schon bei der absatzweisen Destillation, so sind auch hier Überlegungen

- zur Bilanz
- zum Gleichgewicht
- zur Kinetik
- zur Koppelung von Bilanz, Gleichgewicht und Kinetik notwendig.

Bilanz

Zunächst sei das Verhältnis von Produkt-Strom zu Zulaufstrom als Schnitt ν bezeichnet.

$$\nu = \dot{P} / \dot{F} \quad \text{Gl. (21)}$$

Dieser kann, wie aus der Energiebilanz deutlich wird, durch die Heizleistung beeinflusst werden, die der Destillierblase zugeführt wird. Diese Bilanz für den stationären Fall (d.h. für den Fall, dass sich keine zeitlichen Änderungen ergeben) lautet „dem Apparat wird genau so viel Enthalpie zugeführt wie entzogen“¹⁶, also in diesem Fall

$$\dot{H}_F + \dot{Q} = \dot{H}_P + \dot{H}_W \quad \text{Gl. (22)}$$

oder, ausgedrückt über die spezifischen Enthalpien h der Ströme

$$\dot{F} * h_F + \dot{Q} = \dot{P} * h_P + \dot{W} * h_W \quad \text{Gl. (23)}$$

Da alle drei Mengenströme die selbe Temperatur haben, unterscheiden sich ihre spezifischen Enthalpien näherungsweise um die Verdampfungsenthalpie Δh_v , sodass gilt

$$h_P = h_F + \Delta h_v \quad \text{Gl. (24)}$$

und

$$h_W = h_F \quad \text{Gl. (25)}$$

Mit Gl. (23) bis Gl. (25) und Gl. (27) ergibt sich

$$\dot{P} = \dot{Q} / \Delta h_v \quad \text{Gl. (26)}$$

womit der Produktstrom \dot{P} und damit gem. Gl. (21) auch der Schnitt ν festgelegt sind.

Eine Mengenbilanz für den stationären Fall (d.h. für den Fall, dass sich keine zeitlichen Veränderungen ergeben) lautet „dem Apparat wird genau so viel Menge zugeführt wie entzogen“, also in diesem Fall

$$\dot{F} = \dot{P} + \dot{W} \quad \text{Gl. (27)}$$

Ersterer Strom wird zugeführt, die beiden letzteren abgeführt. Die Mengenbilanz gilt aber nicht nur für die Gesamtmenge, sondern auch für jede Komponente einzeln: „das Leichterflüchtige, das zugeführt wird, wird auch wieder abgeführt“

¹⁶ Siehe auch Fußnote 15: Die Bilanzen für den stationären und den instationären Fall sind immer identisch. Dies erkennt man, wenn man bedenkt, dass im stationären Fall definitionsgemäß keine Änderungen auftreten, also bspw. $d(N * h_r) / dt = 0$ ist.

$$F^* z = P^* y + W^* x \quad \text{Gl. (28)}$$

Gl. (21) und Gl. (27) in Gl. (28) eingesetzt ergibt die *Bilanzgerade*

$$y = \frac{z}{v} - \frac{1-v}{v} * x \quad \text{Gl. (29)}$$

Koppelung von Bilanz und Gleichgewicht

Wenn die Zusammensetzung des Zulaufs, d.h. z, sowie der Schnitt v gegeben sind, dann liefert die Bilanzgerade Gl. (29) die Abhängigkeit $y = g(x)$, nicht jedoch ein bestimmtes Wertepaar (y,x). Als zweite unabhängige Gleichung zur Ermittlung eines bestimmten Wertepaares (y,x) dient Gl. (2) bzw. Gl. (12).

Mit Gl. (29) und Gl. (12) stehen nun zwei linear unabhängige Gleichungen zur Berechnung der beiden Unbekannten x und y zur Verfügung. Die mathematische Lösung ist

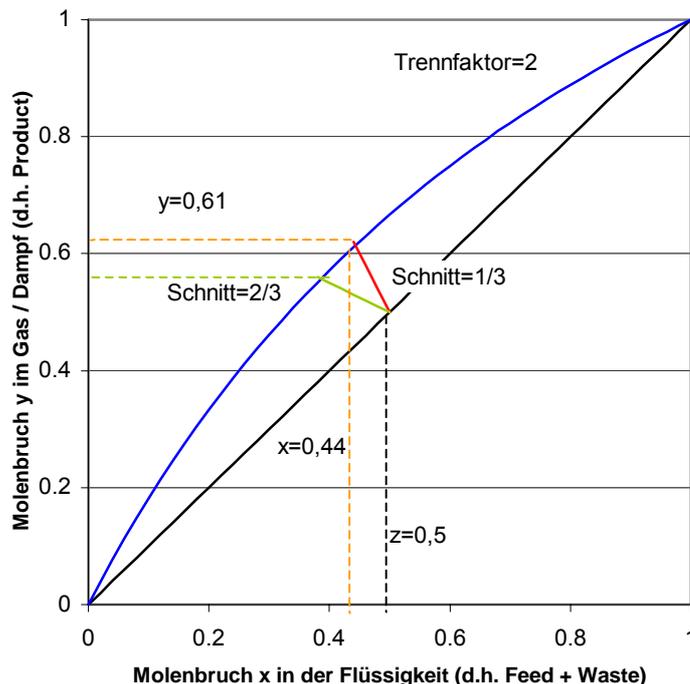
$$x = \frac{-p \pm \sqrt{p^2 - 4q}}{2} \quad \text{Gl.(30)}$$

mit $p = \frac{(z-v) * (\omega - 1) - 1}{(1-v) * (1-\omega)}$ und $q = \frac{z}{(1-v) * (1-\omega)}$

Anschaulicher als Gl.(30) und deshalb auch in Zeiten moderner Rechentechnik unverzichtbar ist die in der Thermischen Verfahrenstechnik gebräuchliche graphische Darstellung.

Abb. 10

Die Destillation im Mc-Cabe-Thiele-Diagramm

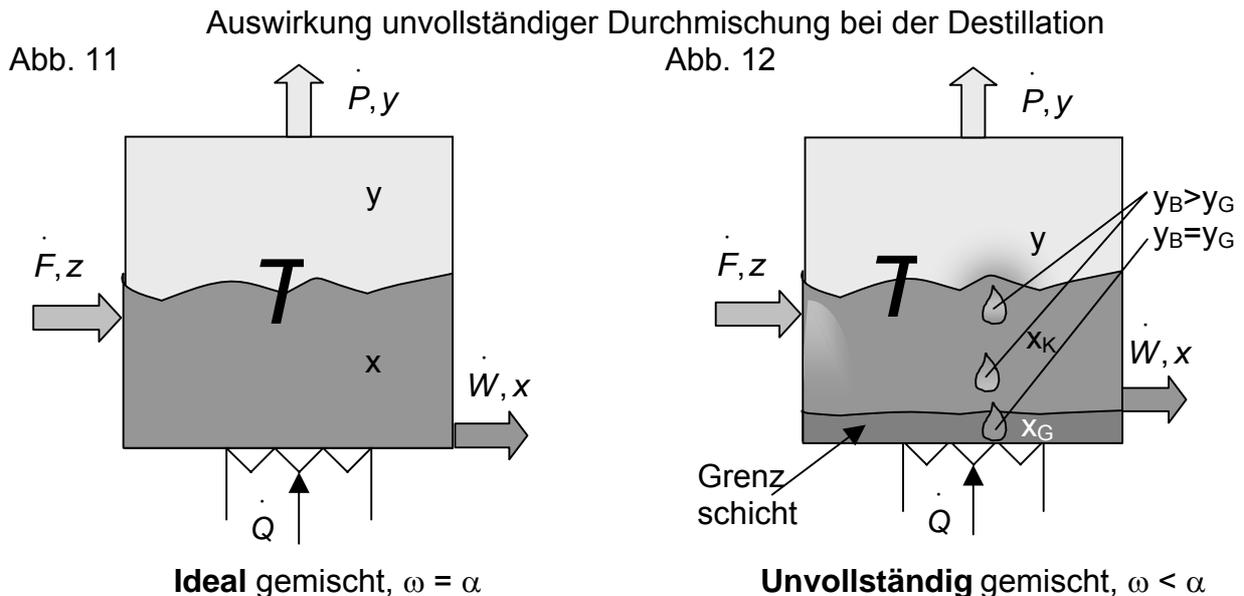


Zunächst wird im sog. Mc-CABE-THIELE-Diagramm das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit gem. Gl. (2) dargestellt, in Abb. 10 am Beispiel eines Gemischs mit einem Trennfaktor $\omega=2$ (blaue Kurve). Sodann wird die Bilanzgerade gem. Gl. (29) eingetragen. Die Bilanzgerade schneidet die ebenfalls eingezeichnete Diagonale im Punkt (z,z) und hat den Anstieg $-(1-v)/v$. Sie ist in Abb. 10 eingetragen (rote Gerade) für die frei gewählten Werte: Schnitt $v=1/3$, Zulaufzusammensetzung $z=0,5$. In diesem Beispiel wird der Zulauf mit $z=50\%$ Leichtsieder in $v=33\%$ Produkt mit $y\approx 61\%$ Leichtsieder und $(1-v)=67\%$ Rück-

stand mit $x \approx 44\%$ Leichtsieder getrennt (gelbe Geraden). Aus der Darstellung in Abb. 10 lässt sich unschwer der Konflikt zwischen Produktqualität und –quantität erkennen: Erhöht man die Produktmenge auf $v=67\%$, so steht dem eine Verschlechterung der Produktqualität auf $y \approx 55\%$ gegenüber (grüne Geraden).

Kinetik

Wodurch kommen Abweichungen vom Gleichgewicht zustande? Betrachtet man die Destillierblase erneut, siehe Abb. 11, so ergibt sich die Frage, ob die beiden Phasen, jede für sich, wirklich vollkommen durchmischt sind.



Beispielsweise wird der Flüssigkeit ständig ein leichterflüchtiger Feedstrom zugespeist, der sich in der Flüssigkeit nie ganz gleichmäßig verteilen wird, siehe Bereich des Feed-Eintritts in Abb. 12. Des weiteren wird der Flüssigkeit an der Heizfläche mit den dort entstehenden Dampfblasen ständig bevorzugt Leichtflüchtiges entzogen, sodass die dortige Flüssigkeit lokal an leichtflüchtiger Komponente verarmt, d.h. $x_G < x_K$ ist, siehe Abb. 12. Die Indices B, G und K bedeutet Blase, Grenzschicht und Kern. Um den idealen Zustand der vollständigen Durchmischung aufrecht zu erhalten, müsste die der Heizfläche nahe Flüssigkeit unendlich schnell durch Flüssigkeit aus dem Kernbereich ersetzt werden. Dies ist jedoch nicht möglich.

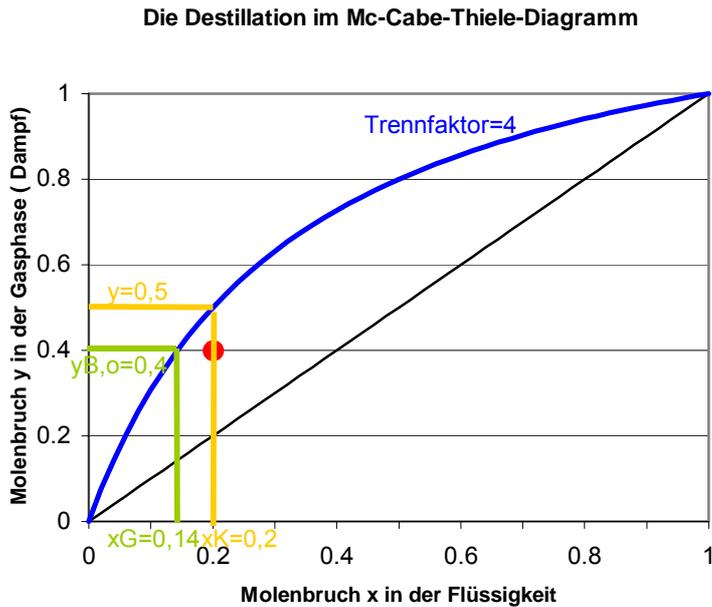


Abb. 13
Auswirkung
unvollständiger
Durchmischung

Deshalb wird sich eine Situation einstellen, die beispielhaft in Abb. 13 dargestellt ist. Hierbei wurde wegen der vorteilhafteren Darstellung ein Gemisch mit einem sehr hohen Trennfaktor von $\omega=4$ und einer Konzentration von 20% des Leichterflüchtigen im Kern der Flüssigkeit, d.h. $x_K=0,2$ gewählt. Im Gleichgewicht ist für diesen Fall die Konzentration y an Leichterflüchtigem im Dampf gem. Gl. (2) $y=0,5$ (gelbe Linien in Abb. 13). Im weiteren wird angenommen, dass sich die heizflächennahe Flüssigkeitsschicht (die sog. Grenzschicht) von $x=0,2$ auf $x_G=0,14$ abgereichert hat durch ständigen Entzug des gebildeten Dampfes, der bevorzugt die leichtersiedende Komponente enthält¹⁷. Da sich die Dampfblase in dieser Grenzschicht bildet und die Phasengrenze Dampf/Flüssig immer im Gleichgewicht steht, enthält die Blase 40% an leichtflüchtiger Komponente [$y_B=y^*(x_G=0,4)$], siehe grüne Linien in Abb. 13. Wenn sich diese Blase zum Zeitpunkt $t=0$ mit $y_{B,o}=0,4$ von der Heizfläche löst und in den Kern der Flüssigkeit aufsteigt, steht sie in Kontakt mit Flüssigkeit mit $x_K=0,2$. Das entspricht dem in Abb. 13 rot markierten Punkt, der nicht auf der blau dargestellten Gleichgewichtskurve liegt. Das bedeutet, dass die Blase beim Aufstieg in Kontakt mit Flüssigkeit kommt, mit der sie nicht im Gleichgewicht steht. Was aber wird durch dieses Ungleichgewicht ausgelöst?

Folgen eines Ungleichgewichtszustands

Die Blase mit der Konzentration y_B steigt wie in Abb. 14 dargestellt in der Flüssigkeit mit der Konzentration x_K auf, wobei $y_B < y^*(x_K)$ ist. Auf dem Weg nach oben wird sie sich mehr und mehr aufsättigen¹⁸, d.h. y_B wird sich von seiner Anfangszusammensetzung $y_{B,o}$ kommend $y^*(x_K)$ annähern und diesen Gleichgewichtswert bei unendlich langer Verweilzeit in der Flüssigkeit erreichen. Da sich die Dampfphase in Abb. 15 aus den aufgestiegenen Dampfblasen bildet, ist also die Konzentration im Dampf y_B von der Verweilzeit der aufsteigenden Blase in der Flüssigkeit und von der Kinetik des Stofftransports zwischen den Phasen abhängig. Diese lässt sich mit Hilfe der Überlegungen zum Gleichgewicht und anhand der Abb. 5 herleiten, siehe Abb. 15.

Stofftransportvorgänge an der aufsteigenden Blase

¹⁷ zur Verdeutlichung der Effekte ist der angenommene Unterschied zwischen x_G und x_K übertrieben groß gewählt.

¹⁸ Die Blase sei klein gegen die Menge der sie umgebenden Flüssigkeit, weshalb Konzentrationsänderungen in der Flüssigkeit gegenüber denjenigen in der Blase vernachlässigbar sind, d.h. $dx_K \ll dy_B$ und damit $dx_K=0$ bzw. $x_K=\text{const}$.

Abb. 14

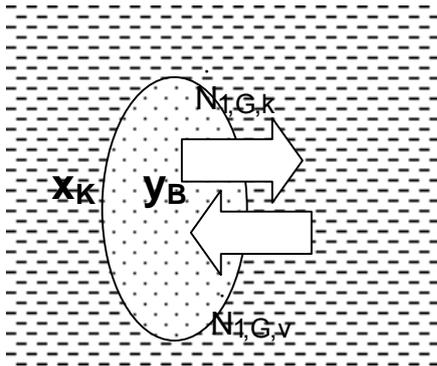
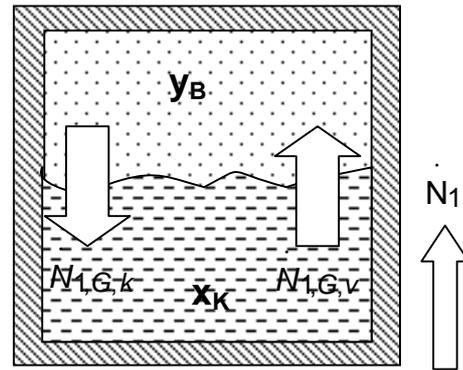


Abb. 15



Gem. Gl. (3), Gl. (4) und Gl. (5) verdampft aus der Flüssigkeit ein Molenstrom $N_{1,G,v}$,

$$N_{1,G,v} = \text{const}_1 * A * x_K * p_1^* \quad \text{Gl. (31)}$$

während gem. Gl. (6) ein Molenstrom $N_{1,G,k} = \text{const}_1 * A * p_1$ kondensiert. Daraus ergibt sich ein Nettostrom $N_1 = N_{1,G,v} - N_{1,G,k}$ zu

$$N_1 = \text{const}_1 * A * (x_K * p_1^* - p_1) \quad \text{Gl. (32)}$$

Dieser Ausgleichsstrom stellt sich bei Ungleichgewicht zwischen den Phasen durch ungeordnete (Brown'sche) Molekularbewegung automatisch ein („Diffusion“).

Ist das Gleichgewicht erreicht, d.h. $x_K * p_1^* = p_1$, wird der Nettostrom gem. Gl. (32) automatisch zu null.

Das Ausmaß der Abweichung vom Gleichgewicht¹⁹ bestimmt die Größe des Stroms und wird daher als „**Triebkraft**“, „treibendes Gefälle“ oder „Potentialdifferenz“ bezeichnet.

Dieser Nettostrom führt zum Abbau des Ungleichgewichts bzw. zur Annäherung an das Gleichgewicht aus einem Ungleichgewichtszustand heraus.

Analogie kinetischer Ansätze

An dieser Stelle sei darauf hin gewiesen, dass sich viele „automatische“ Prozesse ähnlich verhalten. Die Proportionalität zwischen Strom und Abweichung zum Gleichgewicht findet sich außer in der Stoffübertragung, hier gilt Gl. (32), z.B. in der Elektrotechnik, wo Strom I und Spannung U gemäß Ohm'schem Gesetz proportional sind

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{Gl. (33)}$$

wobei die Spannung U die Potentialdifferenz $\psi_a - \psi_b$ zwischen zwei Punkten a und b und damit die Abweichung vom Gleichgewicht ist. Der Ohm'sche Widerstand R ergibt sich zu

$$R = \frac{\ell}{\gamma * A}. \text{ Dabei ist } \ell \text{ die Länge des Widerstands in Fließrichtung des Stroms, } A \text{ seine}$$

Querschnittsfläche, und γ seine materialabhängige elektrische Leitfähigkeit. Gl. (33) lässt sich deshalb auch so formulieren, dass die Proportionalität zwischen Strom und Abweichung vom Gleichgewicht deutlich wird:

$$I = \frac{\gamma}{\ell} * A * (\psi_a - \psi_b) \quad \text{Gl. (34)}$$

¹⁹ ausgedrückt durch den Term $(x_1 * p_1^* - p_1)$

In der Wärmeübertragung wird der Wärmestrom \dot{Q} , der durch einen Stab mit unterschiedlicher Temperatur der beiden Enden²⁰ a und b fließt, völlig analog beschrieben durch

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\ell} * A * (T_a - T_b) \quad \text{Gl. (35)}$$

wobei λ die materialabhängige Wärmeleitfähigkeit des Stabs, ℓ seine Länge, A seine Querschnittsfläche und T_a bzw. T_b die Temperaturen an den Stabenden sind. $\frac{\lambda}{\ell}$ wird dabei als Wärmeübergangskoeffizient α bezeichnet. Wenn der Stab keine einheitliche Temperatur hat, also $T_a \neq T_b$ ist, befindet er sich nicht im Gleichgewicht und es fließt ein

Wärmestrom \dot{Q} . Wenn $T_a = T_b$ ist, befindet sich der Stab im thermischen Gleichgewicht und der Wärmestrom wird gem. Gl. (35) zu null. Der generelle Ansatz

Strom = Leitfähigkeit / (Länge in Fließrichtung) * Querschnittsfläche * Triebkraft

kann völlig analog aus Elektrotechnik und Wärmeübertragung auf Diffusionsvorgänge übertragen werden (die Begründung hierfür wird in der Vorlesung „Wärme- und Stoffübertragung“ im 5. Semester geliefert), sofern die **Diffusion innerhalb einer Phase** stattfindet (bspw. zum Abbau der in Abb. 12 dargestellten Konzentrationsunterschiede in der Flüssigkeit):

$$\dot{N} = \frac{\rho * \delta}{\ell} * A * (c_a - c_b) \quad \text{Gl. (36)}$$

mit den molaren Konzentrationen²¹ c_a und c_b , dem materialabhängigen Diffusionskoeffizienten δ und der molekularen Dichte ρ . Sollte die **Diffusion über eine Phasengrenze hinweg** stattfinden, so ist Gl. (36) nicht anwendbar: Erstens unterscheiden sich in aller Regel die Dichten ρ der beiden Phasen, und zum zweiten tritt an der Phasengrenze selbst im Gleichgewicht ein „Konzentrationsprung“ auf, wie aus Gl. (32) hervorgeht. Dies erkennt man, wenn man die Partialdrücke $x_1 * p_1^*$ und p_1 entsprechend dem Dalton'schen Gesetz, Gl. (9), durch die Konzentrationen $y_1^* = x_1 * p_1^* / p_{ges}$ und $y_1 = p_1 / p_{ges}$ ersetzt. Würde man hier mit Gl. (36) arbeiten, so erhielte man auch im Gleichgewicht wegen des Konzentrationsunterschieds zwischen Gas- und Flüssigphase ($y_1^* - y_1$) bzw. ($c_a - c_b$) einen Nettostrom! Näheres hierzu in den Vorlesungen Wärme- und Stoffübertragung und Thermische Verfahrenstechnik im Hauptstudium.

Konsequenzen aus der Kinetik

Um die Partialdruckdifferenz ($x_1 * p_1^* - p_1$) zwischen der Flüssigkeit und der darin aufsteigenden Blase auszugleichen, wird Zeit benötigt, da der durch diese Partialdruckdifferenz hervorgerufene Nettostrom nach Gl. (32) endlich²² ist. Mit Annäherung an das Gleichgewicht wird die Triebkraft geringer und der Nettostrom immer kleiner. Das bedeutet, dass sich die Dampfblase aus Abb. 14 bzw. Abb. 15 bei ihrem Aufstieg in der Flüssigkeit nicht vollständig sättigen kann („gesättigt“ bedeutet „im Gleichgewicht“, in diesem Fall mit der die Blase umgebenden Flüssigkeit). Wovon der Grad der Annäherung an das Gleichgewicht abhängt und wie weit er im Einzelfall geht, wird im Hauptstudium beantwortet. Hier soll die Lösung nur kurz skizziert werden:

²⁰ wobei diese Temperaturen durch Heizen des einen und Kühlen des anderen Endes aufrecht erhalten werden

²¹ dieser Ansatz gilt für die Diffusion innerhalb ein und derselben Phase ganz allgemein, weshalb hier nicht die speziell für die Konzentration von Flüssig- und Gasphase belegten Symbole x oder y verwendet werden

²² sowohl in der Blase als auch in der sie umgebenden Flüssigkeit bildet sich entlang der Phasengrenzfläche eine Grenzschicht aus!

Die Komponentenbilanz für die Blase lautet

$$\dot{N}_1 = dN_1 / dt \quad \text{Gl. (37)}$$

Wobei N die Gesamtmenge an Dampf in der Blase und N_1 die Teilmenge der Komponente 1 an der Gesamtmenge ist. Gekoppelt mit der Kinetik, Gl. (32), ergibt sich unter Berücksichtigung des Dalton'schen Gesetzes in seinen zwei Formulierungen gem. Gl. (9) sowie gem. $y_1 = N_1 / N$ bei konstanten Werten von N^{23} , x_1 und p_{ges}

$$\frac{d[x_1 * p_1^* - (N_1 / N) * p_{ges}]}{x_1 * p_1^* - (N_1 / N) * p_{ges}} = const_1 * p_{ges} / N \quad \text{Gl. (38)}$$

und daraus durch Integration der exponentielle zeitliche Konzentrationsverlauf

$$y_1 = x_1 * p_1^* / p_{ges} - (x_1 * p_1^* / p_{ges} - y_{1,0}) * \exp(-const_1 * p_{ges} * t / N) \quad \text{Gl. (39)}$$

Besser verständlich ist diese Gleichung in entdimensionierter Darstellung²⁴, wie sie in der Verfahrenstechnik üblich ist: Wenn man die momentane Abweichung vom Gleichgewicht mit $\Delta y_1 = (x_1 * p_1^* / p_{ges} - y_1)$ und die ursprüngliche Abweichung (zum Zeitpunkt $t=0$, d.h. beim Ablösen der Blase von der Heizfläche) mit $\Delta y_{1,0} = (x_1 * p_1^* / p_{ges} - y_{1,0})$ bezeichnet, lautet Gl. (39)

$$\Delta y_1 / \Delta y_{1,0} = \exp(-const_1 * p_{ges} * t / N) = \exp[-N_{1,0} * t / (\Delta y_{1,0} * N)] \quad \text{Gl. (40)}$$

Mit Einführung einer entdimensionierten Zeit τ erhält Gl. (40) ihre für alle Ausgleichsvorgänge typische Form

$$\Delta y_1 / \Delta y_{1,0} = \exp(-\tau) = \exp(-t / t_R) \quad \text{Gl. (41)}$$

wobei $t_R = \Delta y_{1,0} * N / N_{1,0}$ die Zeitkonstante (oft „Relaxationszeit“ genannt) des Prozesses ist. Innerhalb der Zeit t_R reduziert sich das Ungleichgewicht auf etwa 37% [=exp(-1)] seines Anfangswertes. Die Relaxationszeit t_R ist eng verknüpft mit der aus der Atomphysik bekannten Halbwertszeit t_H , in deren Verlauf sich ein Ungleichgewicht zu 50% [$\approx \exp(-0,7)$] ausgleicht. Damit ist $t_H \approx 0,7 * t_R$. t_R ist die Zeit, die zum Erreichen des Gleichgewichts benötigt würde, wenn der Ausgleichstrom (Nettostrom) während des gesamten Ausgleichsvorgangs mit seiner anfänglichen Größe $N_{1,0}$ fließen würde, also nicht mit zunehmender Sättigung abnehme.

Dem Hauptstudium vorweg genommen: Die Blase sättigt sich weitgehend, da die Verweilzeit t_V der aufsteigenden Blase in der Flüssigkeit sehr viel größer ist als die Relaxationszeit t_R . Fragen der Kinetik können deshalb bei der Destillation außen vor bleiben. Solche Prozesse gehorchen unmittelbar dem Gleichgewicht, man nennt sie deshalb gleichgewichts-kontrolliert. Viele andere Prozesse der TVT sind hingegen kinetisch kontrolliert.

Ähnlich gelagerte Fragestellungen zur Kinetik ergeben sich bezüglich der Beheizung der Destillationsblase:

Kinetik der Wärmeübertragung

Zunächst kann die Beheizung wie im Haushalt (auf dem Herd) üblich elektrisch erfolgen. Dies wird in der Industrie wegen der damit verbundenen Energieverschwendung²⁵ jedoch

²³ die Gesamtmenge N der Blase bleibt konstant, weil gleich viel Leichterflüchtiges in die Blase hinein verdampft wie Schwererflüchtiges aus der Blase heraus kondensiert: Die Triebkräfte sind entgegengesetzt gerichtet und betraglich gleich.

²⁴ Umgangssprachlich meist „dimensionslose Darstellung“ genannt

²⁵ Zur Erzeugung von Elektroenergie wird wegen des endlichen Wirkungsgrads von Kraftwerken etwa die dreifache Menge Primärenergie benötigt.

möglichst vermieden. Stattdessen wird mit einem Heizmedium, bspw. heißem Wärmeträgeröl, beheizt. Geht man von der Gültigkeit der Gl. (35) aus, so ist zunächst zu konstatieren, dass die Grenzschicht aus Abb. 12 auch für den Wärmetransport hinderlich ist, wird doch durch sie die Triebkraft des Wärmeübergangs vermindert:

Die Triebkraft ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Punkten a und b, zwischen denen der Wärmestrom fließt, hier also die Differenz zwischen der (für diese Überlegung als konstant angenommenen) Heizmitteltemperatur T_H und der Temperatur der Stelle, an der die Blase gebildet wird²⁶, also der Temperatur T_G der Grenzschicht. Die Grenzschichttemperatur T_G ist die Siedetemperatur der gegenüber der übrigen Flüssigkeit schwererflüchtigen Mischung in der Grenzschicht und damit höher als die Temperatur T_K der Flüssigkeit im Kern: In der Grenzschicht herrscht abgesehen von geringen Unterschieden im statischen Druck der selbe Gesamtdruck p_{ges} wie im Kern der Flüssigkeit und im Dampf. Dieser ergibt sich aus Gl. (9), Gl. (10) und Gl. (11) zu

$$p_{ges} = p_1 + p_2 = p_1^* \cdot (x_1 + (1 - x_1) / \omega) \quad \text{Gl. (42)}$$

Für p_1 folgt hieraus

$$p_1^* = p_{ges} \cdot \omega / (x_1 \cdot (\omega - 1) + 1) \quad \text{Gl. (43)}$$

Wenn $p_{ges} = \text{const}$ sein soll, so müssen also die Sattdampfdrücke beider Komponenten p_1^* und $p_2^* = \omega \cdot p_1^*$ mit sinkendem x_1 , also mit Anreicherung der schwererflüchtigen Komponente in der Grenzschicht, steigen, damit der Gesamtdruck gehalten wird. Gemäß Dampfdruckkurve²⁷ steigt damit auch die Siedetemperatur in der Grenzschicht gegenüber jener der Flüssigkeit im Kern. Damit reduziert die Grenzschicht die Triebkraft von $(T_H - T_K)$ auf $(T_H - T_G)$. Um die Flüssigkeit dieser in jeder Hinsicht störenden Grenzschicht möglichst gut mit der Flüssigkeit im Kern zu vermischen, ruht die verdampfende Flüssigkeit bei technischen Prozessen meist nicht in einer Destillierblase, sondern strömt, von einer Pumpe oder durch den entstehenden Mammutpumpen-Effekt getrieben, wiederholt durch einen Verdampfer. Abb. 16 zeigt eine solche Anlage, bei der die siedende Flüssigkeit von unten nach oben durch die Verdampferrohre strömt und das Heizmedium von oben nach unten durch dieser Rohre.

Apparative Gestaltung

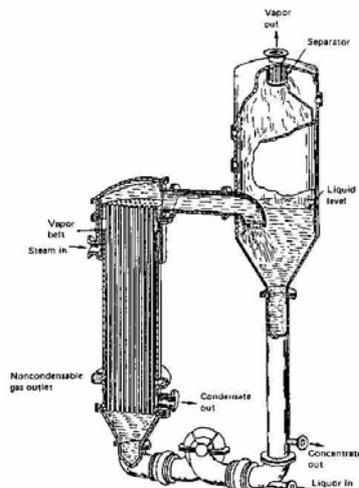


Abb. 16 Umlauf-Verdampfer

Strömung

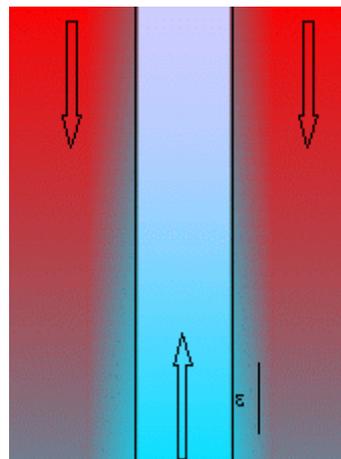
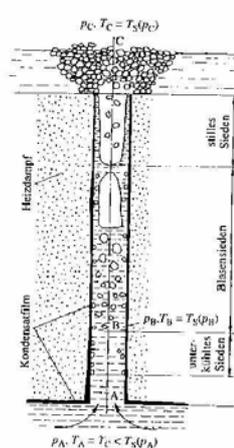


Abb. 17 Temperaturgradienten bei der Wärmeübertragung

²⁶ Dabei wird zurecht angenommen, dass der weitere Wärmetransport in die Flüssigkeit hinein durch die aufsteigenden Blasen ohne Widerstände geschieht

²⁷ siehe Vorlesung Thermodynamik, insbes. Clausius-Clapayron'sches Gesetz, bzw. Abb. 3

Dabei stellen sich in den Verdampferrohren durch die Zweiphasenströmung komplexe und teils schwer beschreib- und beherrschbare Strömungsformen ein, was ebenfalls in Abb. 16 angedeutet ist, wobei hier die Beheizung über kondensierenden Wasserdampf statt durch ein Heizmedium erfolgt. Aber zumindest rechtfertigen diese turbulenten Vorgänge die Annahme ungehinderten Wärmetransports von der Grenzschicht in den Kern, siehe Anmerkung 26. Dies führt dazu, dass sich in der verdampfenden Flüssigkeit im Rohr keine radialen Temperaturprofile ausbilden. Ein geringes axiales Temperaturprofil ist jedoch zu erwarten, da die Siedetemperatur der Flüssigkeit mit zunehmender Verarmung an Leichtsieder (d.h. nach oben hin) steigt.

Auf der Seite des Heizmediums herrschen überschaubarere Zustände: Auch hier ergibt sich ein axiales Temperaturprofil, denn auf dem Strömungsweg vermindert sich die kalorische Mitteltemperatur des Heizmediums durch Wärmeabgabe an die siedende Flüssigkeit im Rohr. Außerdem ergibt sich ein axiales Temperaturprofil: Während die Temperatur im Kern der Strömung durch die dort herrschende Turbulenz axial ausgeglichen ist, kühlen die der Rohrwand nächstgelegenen Zonen am schnellsten aus. Durch diese viskose, turbulenzfreie Grenzschicht hindurch muss Wärme axial aus dem Heizmedium an die Rohrwand bzw. an die dahinter liegenden Blasen transportiert werden. Die in Gl. (35) mit ℓ bezeichnete Länge in Fließrichtung ist also die aus der Strömungstechnik bekannte Grenzschichtdicke ε , siehe Abb. 17. Diese Grenzschicht hat eine abgesehen vom Einlaufbereich konstante Dicke. Aus Gl. (35) ergibt sich somit der flächen-

bezogene Wärmestrom $\dot{q} = \dot{Q} / A$ zu²⁸

$$\dot{q} = \frac{\lambda_H}{\varepsilon} * (T_H - T_K) \quad \text{Gl. (44)}$$

wobei λ_H die Wärmeleitfähigkeit des Heizmediums ist. Während T_K zumindest annähernd konstant ist, ist T_H vom Ort, d.h. von der Höhenkoordinate, abhängig. Damit erhält man nach Gl. (44) einen ortsabhängigen Wärmestrom. Für eine technische Auslegung interes-

siert aber der Wärmestrom \dot{Q} , der im Verdampfer insgesamt vom Heizmedium an die siedende Flüssigkeit übertragen wird. Hier hilft eine differentielle Wärmebilanz um das Heizmedium weiter, siehe Abb. 18

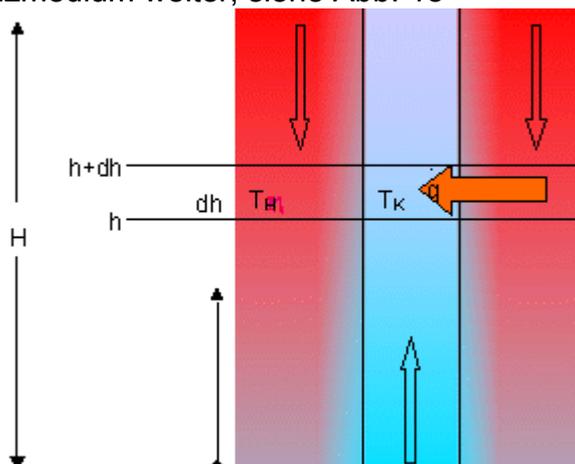


Abb. 18

Der in diesem differenziellen Element übertragene Wärmestrom ist

$$d\dot{Q} = \dot{q} * dA \quad \text{Gl. (45)}$$

²⁸ Hier wird vereinfachend angenommen, dass die Rohrwand, die die beiden Medien trennt, dünn ist und deshalb Rohrrinnen- und aussenfläche die gleiche Temperatur haben. Außerdem soll der Einfluss der in Abb. 12 diskutierten Grenzschicht in der siedenden Flüssigkeit vernachlässigt werden.

mit $dA = \pi * d * dh$, wenn die siedende Flüssigkeit in einem Rohr mit dem Durchmesser d strömt. Die Energiebilanz um das Heizmedium in diesem differentiellen Element lautet

$$H_{H,h+dh} + d\dot{Q} = H_{H,h} \quad \text{Gl. (46)}$$

Mit $H_{H,h+dh} = H_{H,h} + dH_H$ und $H_H = M_H * c_{p,H} * T_H$ sowie Gl. (44) und Gl. (45) folgt

$$M_H * c_{p,H} dT_H = \frac{\lambda_H}{\varepsilon} * (T_H - T_K) * \pi * d * dh \quad \text{Gl. (47)}$$

und nach Integration mit den Bezeichnungen $\Delta T = T_H - T_K$, $\Delta T_o = T_{H,ein} - T_K$ und

$$t_R = \frac{\rho * c_p * d * \varepsilon}{4 * \lambda} \quad \text{und unter Berücksichtigung der Verweilzeit } t_V = \frac{H * \rho * \pi * d^2}{4 * M}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_o} = \exp(-t / t_R) \quad \text{Gl. (48)}$$

Diese Gl. (48) beschreibt den zeitlichen Verlauf der Annäherung des Heizmediums an das Gleichgewicht. Sie entspricht formal Gl. (41), die den zeitlichen Verlauf der Aufsättigung der aufsteigenden Blase (d.h. ihrer Annäherung an das Gleichgewicht) beschreibt!

Mit $\dot{Q} = \int q * dA$, der Definition einer mittleren Triebkraft ΔT_m über

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_H}{\varepsilon} * A * \Delta T_m \quad \text{Gl. (49)}$$

und den Bezeichnungen $\Delta T_{max} = \max[(T_{H,ein} - T_K), (T_{H,aus} - T_K)]$ sowie analog ΔT_{min} erhält man

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}} \quad \text{Gl. (50)}$$

Damit kann der gesamte an die siedende Flüssigkeit übertragene Wärmestrom berechnet werden.

λ_H/ε in Gl. (49) wird als Wärmeübergangskoeffizient α_H bezeichnet. Damit lautet Gl. (49)

$$\dot{Q} = \alpha_H * A * \Delta T_m \quad \text{Gl. (51)}$$

Es ist jedoch zu beachten, dass Gl. (49) sowie Gl. (51) nur gelten, solange ein radiales Temperaturprofil in der Rohrwand ausgeschlossen wird, d.h. das Rohr innen wie aussen die selbe Temperatur hat, siehe Anmerkung 28. Dann bildet sich im Verdampfer (in dem differentiellen Volumenelement aus Abb. 18) das in Abb. 19 schematisch dargestellte Temperaturprofil aus, wobei der schraffierte Bereich die Rohrwand darstellt, die Heizmedium und siedende Flüssigkeit trennt. In diesem Fall ergibt sich der in diesem differentiellen Element fließende Wärmestrom zu

$$\dot{q} = \frac{\lambda_H}{\varepsilon} * (T_H - T_K) = \alpha_H * (T_H - T_K) \quad \text{Gl. (52)}$$

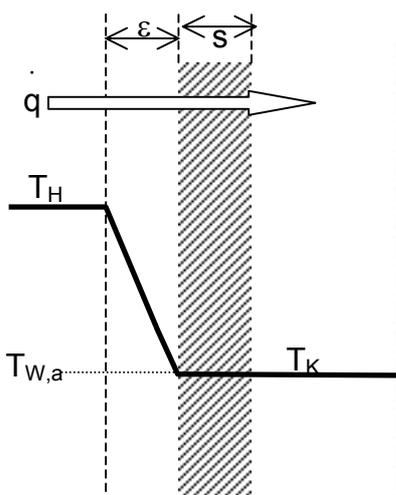


Abb. 19

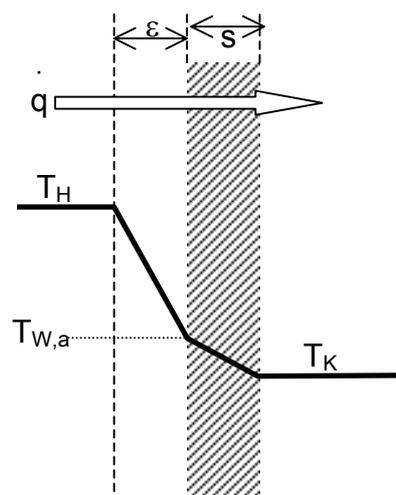


Abb. 20

Wird der Wärmeleitwiderstand der Rohres zusätzlich berücksichtigt, so stellt sich das in Abb. 20 gezeigte Temperaturprofil ein. Dann ist der durch die Grenzschicht transportierte Wärmestrom

$$\dot{q} = \frac{\lambda_H}{\varepsilon} * (T_H - T_{W,a}) = \alpha_H * (T_H - T_{W,a}) \quad \text{Gl. (53)}$$

Und der durch die Rohrwand transportierte Wärmestrom

$$\dot{q} = \frac{\lambda_R}{s} * (T_{W,a} - T_K) = \alpha_R * (T_{W,a} - T_K) \quad \text{Gl. (54)}$$

Obige Gleichungen können nach der Triebkraft umgestellt werden

$$(T_H - T_{W,a}) = \frac{\dot{q}}{\alpha_H} \quad \text{Gl. (55)}$$

und

$$(T_{W,a} - T_K) = \frac{\dot{q}}{\alpha_R} \quad \text{Gl. (56)}$$

Addition von Gl. (55) und Gl. (56) ergibt

$$(T_H - T_K) = \dot{q} * \left(\frac{1}{\alpha_H} + \frac{1}{\alpha_R} \right) \quad \text{Gl. (57)}$$

oder umgestellt in die übliche Form

$$\dot{q} = k * A * (T_H - T_K) = \frac{1}{1/\alpha_H + 1/\alpha_R} * (T_H - T_K) \quad \text{Gl. (58)}$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten α_H und α_K können in Analogie zu Gl. (33) als Reziprokwerte zweier in Serie geschalteter Wärmeübergangswiderstände aufgefasst werden, der Wärmedurchgangskoeffizient k als Reziprokwert des Gesamtwiderstandes. Das bedeutet, wiederum in voller Analogie bspw. zur Elektrotechnik und zur Stoffübertragung

im Strom in Serie geschaltete Widerstände addieren sich zum Gesamtwiderstand

oder mathematisch formuliert bei n hintereinander geschalteten Widerständen

$$\frac{1}{k} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\alpha_i} \quad \text{Gl. (59)}$$

Energetische Optimierung

Energetische Optimierung ist ein zentrales Anliegen der TVT, sind doch in den Prozessen der TVT enorm hohe Energiemengen oder besser gesagt Wärmeleistungen nötig.

Um diese einführende Vorlesung nicht zu überfrachten, aber dennoch einen ersten Eindruck von diesem Teilgebiet zu vermitteln, sollen hier Aufgabe und Lösung am Beispiel der mehrstufigen Destillation (Rektifikation) skizziert werden:

Wie bei der kontinuierlichen Destillation (vgl. Abb. 8) ist auch hier der im Sumpf (am

Behälterboden) zugeführte und der am Kopf abgeführte Wärmestrom Q näherungsweise gleich groß [dies kann aus den Gl. (22) bis Gl. (26) hergeleitet werden]. Es ist also anzustreben, die Wärmeleistung, die dem am Kopf der Kolonne kondensierenden Dampf entzogen wird, nicht in Kühlwasser einzuleiten, sondern zu nutzen, um den Sumpf der Kolonne zu beheizen und somit den Fremdenergieverbrauch drastisch zu senken.

Durch Rektifikation können binäre Gemische weitgehend getrennt und die beiden Komponenten meist sogar nahezu rein gewonnen werden. Für eine Alkohol-Wasser Mischung als Feed würde das bedeuten, dass der Produktstrom aus reinem Alkohol²⁹ und der Waste-stream aus reinem Wasser besteht. Da in der Rektifikations-Kolonne ein nahezu einheitlicher Druck herrscht, also der Alkohol-Dampf am Kopf der Kolonne und das siedende Wasser in deren Sumpf etwa den selben Druck haben, bspw. 1 bar (1000 hPa), ergeben sich gem. Abb. 3 oder auch gem. Abb. 7 die Temperaturen des Alkohols am Kopf der Kolonne zu 80°C und des Wassers im Sumpf (am Boden) der Kolonne zu 100°C.

Damit stellt sich die Frage, wie die im Alkohol-Dampf auf einem Temperaturniveau von 80°C verfügbare thermische Leistung zur Beheizung des 100-gradigen Wassers im Sumpf der Kolonne genutzt werden kann – schliesslich kann heisses Wasser nicht mit einem lauwarmen Medium beheizt und zum Kochen gebracht werden. Die weitere Erwärmung des Dampfes durch Fremdenergie auf Temperaturen über 100 °C scheidet als Lösung aus: Erstens kann der Teil der zugeführten Energie, der zur Erwärmung des Dampfes von 80 auf 100 °C gebraucht wurde, nicht vom Dampf ans Wasser übertragen werden, steht also zur Beheizung des Wassers nicht zur Verfügung – man hätte die Fremdenergie besser gleich zur Beheizung des Wassers einsetzen sollen. Zweitens wird das Ansinnen, im Verfahren vorhandene Energie zur Beheizung zu nutzen und auf Fremdenergie möglichst zu verzichten, nicht erreicht. Dies ist nur möglich, wenn es gelingt, die bei der Kondensation des Dampfes frei werdende Verdampfungsenthalpie zu nutzen.

Die Antwort ist, wie bereits Prof. Böslers seinen Studenten mit auf den Weg gab, „blödsinnig einfach“: Betrachtet man Abb. 3, so erkennt man, dass man den dampfförmigen Alkohol auf mindestens 2,3 bar (2300 hPa) verdichten muss. Dann liegt sein Taupunkt über 100°C, womit das Problem seines zu tiefen Temperaturniveaus behoben wäre. Die technische Umsetzung wird Brüdenkompression genannt, ausserhalb der TVT spricht man in diesem Zusammenhang von Wärmepumpe.

²⁹ Wegen der Nicht-Idealität des Systems Alkohol-Wasser kann die Reinheit des gewonnenen Alkohols 89 mol-% nicht übersteigen, siehe Abb. 7. Wie diese Abb. aber auch zeigt, ist die Siedetemperatur im Konzentrationsbereich 80-100 mol-% nahezu konstant 80°C

Zum Abschluss noch die Skizze einer Rektifikationskolonne³⁰ aus dem schon eingangs zitierten Lehrbrief von 1964 sowie dessen auch heute noch aktuelles Nachwort:



> Machen Sie den Versuch, sich in die Kolonne zu setzen und das Ding von innen zu betrachten! <

NACHWORT

Auf Grund des akuten Papiermangels war der Verlag gezwungen, auf sehr begrenztem Raum eine vollständige Wiedergabe dieses bedeutenden wissenschaftlichen Konzepts erscheinen zu lassen. Im übrigen wirkt sich das günstig auf die Preisgestaltung aus. Wir erhoffen dafür von unseren verehrten Lesern, daß die nötige Einsicht nicht ausbleiben möge.

Verfasser und Verlag



VEB VERLAG JIFT & JALLE DRESDEN

³⁰ mehr dazu, auch was die in der Skizze realistisch dargestellten Innereien der Kolonne (und hier ist nicht der in der Kolonne sitzende Prof. Bösler gemeint) betrifft, in der Vorlesung TVT im 5. und 6. Semester