

2.1 Dampfdruckermittlung

Die Basis für alle Phasengleichgewichtsberechnungen sind die Dampfdrücke der Komponenten. Den Dampfdruck ermittelt man mithilfe der Antoine-Gleichung und der in Handbüchern tabellierten Antoine-Konstanten A, B und C (Abb. 2.1).

Antoine-Gleichung: $\lg p_0 = A - \frac{B}{C + t(^{\circ}C)}$ (mbar)

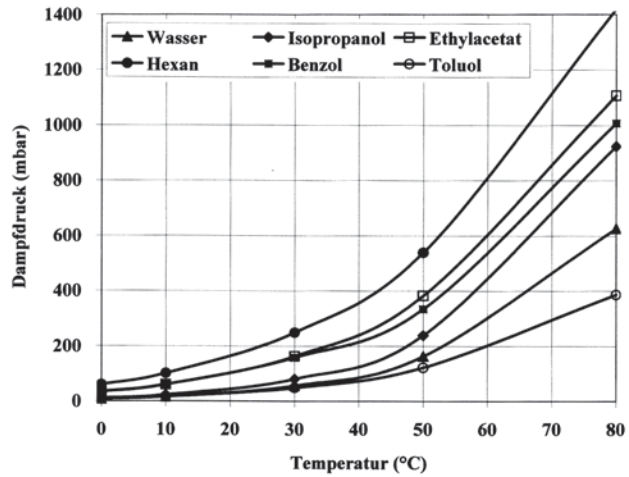
Beispiel 2.1: Berechnung der Dampfdrücke von Benzol und Toluol

Benzol		Toluol
A = 7,00481		A = 7,07581
B = 1196,76		B = 1342,31
C = 219,161		C = 219,187
Temperatur (°C)	Benzoldampfdruck (mbar)	Toluoldampfdruck (mbar)
50	P _{0B} = 362	P _{0T} = 123
98	P _{0B} = 1704	P _{0T} = 698
103	P _{0B} = 1950	P _{0T} = 812

2.2 Phasengleichgewicht idealer Binärgemische [1, 2]

Das Gleichgewicht zwischen der Flüssig- und der Dampfphase wird nach den Gesetzen von Dalton und Raoult berechnet.

Abb. 2.1 Dampfdruck von verschiedenen Komponenten als Funktion der Temperatur



Dalton:

$$p_i = y_i \cdot P_{\text{ges}}$$

$$P_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i$$

Raoult:

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

$$p_2 = x_2 \cdot p_{02}$$

$$P_{\text{ges}} = x_1 \cdot p_{01} + x_2 \cdot p_{02} + x_3 \cdot p_{03} + \dots + x_i \cdot p_{0i}$$

Gleichgewichtsgleichung: $y_i \cdot P_{\text{ges}} = p_i = x_i \cdot p_{0i}$

$$y_i = \frac{x_i \cdot p_{0i}}{P_{\text{ges}}} = \frac{P_i}{P_{\text{ges}}}$$

y_i = Konzentration der Komponente i in der Dampfphase (Molfraktion)

x_i = Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase (Molfraktion)

P_{ges} = Gesamtdruck (mbar)

p_{0i} = Dampfdruck der Komponente i (mbar)

p_i = Partialdruck der Komponente i (mbar)

Beispiel 2.2.1: Berechnung der Partialdrücke und der Dämpfezusammensetzung für ein ideales Zweikomponentengemisch

$$x_1 = 0.6 \quad p_{01} = 800 \text{ mbar}$$

$$x_2 = 0.4 \quad p_{02} = 1300 \text{ mbar}$$

Berechnung der **Partialdrücke nach Raoult:**

$$p_1 = x_1 \cdot p_{01} = 0.6 \cdot 800 = 480 \text{ mbar}$$

$$p_2 = x_2 \cdot p_{02} = 0.4 \cdot 1300 = 520 \text{ mbar}$$

$$\underline{P_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar}}$$

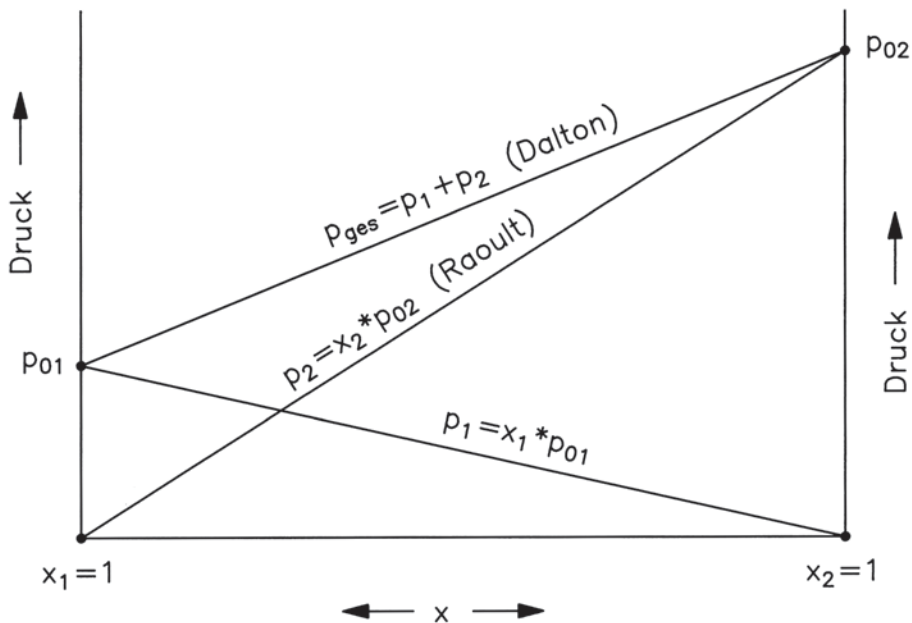


Abb. 2.2 Graphische Darstellung der Gesetze von Dalton und Raoult für ein ideales Gemisch

Berechnung der **Dämpfkonzentration nach Dalton**:

$$y_1 = \frac{p_1}{p_{ges}} = \frac{480}{1000} = 0.48 = 48 \text{ Mol\%}$$

$$y_2 = \frac{p_2}{p_{ges}} = \frac{520}{1000} = 0.52 = 52 \text{ Mol\%}$$

Um die Berechnung von Phasengleichgewichten zu erleichtern, wurde der **Trennfaktor α** eingeführt, oft auch bezeichnet als relative Flüchtigkeit. Der **Trennfaktor α** ist bei idealen Gemischen definiert als das **Verhältnis der Dampfdrücke** der beiden Komponenten **oder der Gleichgewichtskonstanten K** der Komponenten.

$$\alpha_{1/2} = \frac{p_{01}}{p_{02}} = \frac{K_1}{K_2}$$

Das Rechnen mit dem Trennfaktor α setzt voraus, dass die beiden Dampfdruckkurven in der logarithmischen Darstellung weitgehend parallel verlaufen (siehe Abb. 2.3).

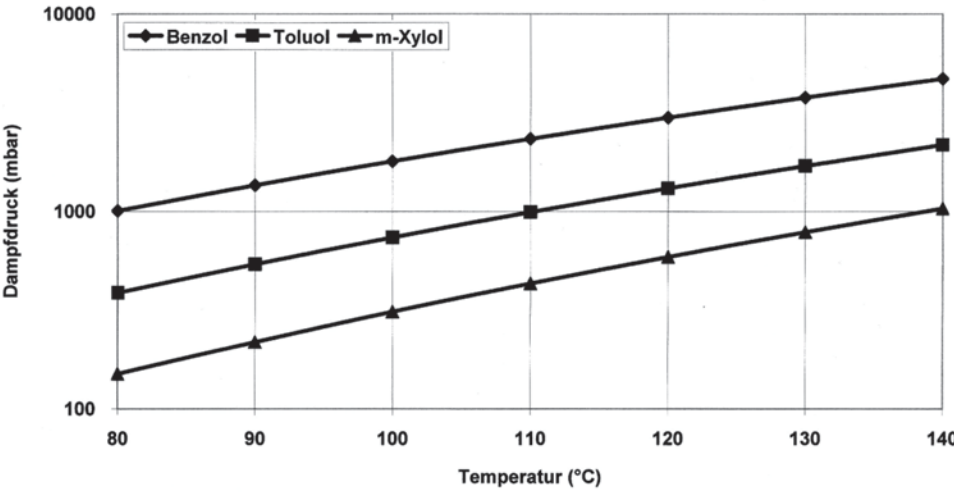


Abb. 2.3 Dampfdruckkurven von Benzol, Toluol und Xylol

Aus Abb. 2.4 ist zu erkennen, dass die Trennfaktoren mit steigender Temperatur kleiner werden. Mit zunehmender Temperatur wird die Trennung schwieriger (Abb. 2.4).

Weil der Trennfaktor verschieden ist im Verstärker- und im Abtriebsteil, bildet man das geometrische Mittel aus dem Trennfaktor α_v im Verstärkerteil und dem Trennfaktor α_A im Abtriebsteil.

$$\alpha_m = \sqrt{\alpha_v \cdot \alpha_A}$$

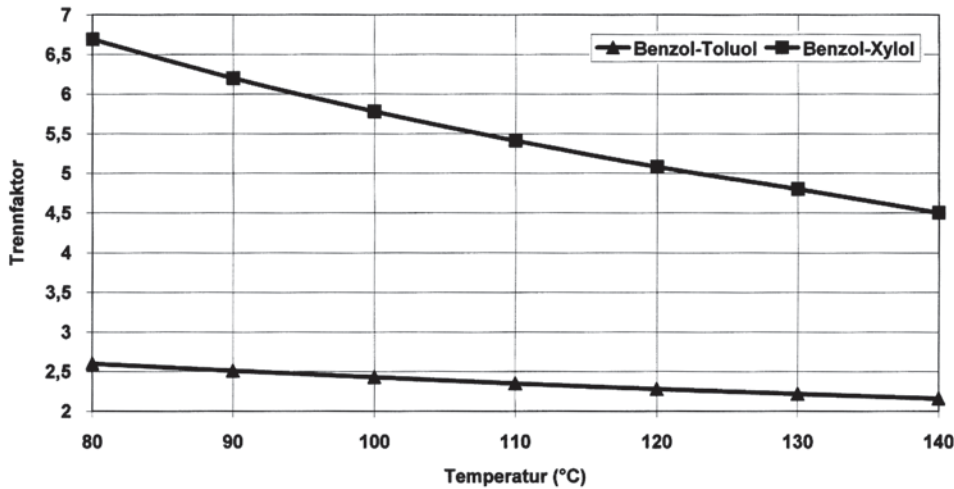


Abb. 2.4 Trennfaktoren für die Trennung Benzol/Toluol und Benzol/Xylol als Funktion der Temperatur

Mit dem Trennfaktor α erhält man eine sehr einfache Gleichung zur Berechnung des Phasengleichgewichts zwischen der Konzentration im Dampf und der Konzentration in der Flüssigkeit.

$$y = \frac{\alpha * x}{1 + (\alpha - 1) * x} \quad x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1) * y}$$

Beispiel 2.2.2: Berechnung der Dampfkonzentration y_1 für eine Flüssigkeitskonzentration von $x_1 = 0,2$

$$p_{01} = 400 \text{ mbar} \quad p_{02} = 200 \text{ mbar} \quad x_1 = 0,2 \quad x_2 = 0,8$$

$$\alpha = \frac{400}{200} = 2$$

$$y_1 = \frac{\alpha * x_1}{1 + (\alpha - 1) * x_1} = \frac{2 * 0,2}{1 + (2 - 1) * 0,2} = 0,33 \text{ Molfraktion}$$

$$P_{ges} = x_1 * P_{01} + x_2 * P_{02} = 0,2 * 400 + 0,8 * 200 = 240 \text{ mbar}$$

$$y_1 = \frac{x_1 * P_{01}}{P_{ges}} = \frac{0,2 * 400}{240} = 0,33 \text{ Molfraktion}$$

Kontrollberechnung für x :

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha - (\alpha - 1) * y_1} = \frac{0,33}{2 - (2 - 1) * 0,33} = 0,2 \text{ Molfraktion}$$

$$x_1 = \frac{y_1 * P_{ges}}{P_{01}} = \frac{0,33 * 240}{400} = 0,2 \text{ Molfraktion}$$

In der amerikanischen Literatur benutzt man häufig statt des Trennfaktors α die **Gleichgewichtskonstante K** , die definiert ist als das Verhältnis der Konzentration in Dampf und Flüssigkeit.

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{0i}}{P_{ges}}$$

$$y_1 = K_1 * x_1 = K_1 * \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2}$$

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2}$$

Beispiel 2.2.3: Gleichgewichtsberechnung mit den Gleichgewichtskonstanten K

$x_1 = 0,6$	$p_{01} = 800 \text{ mbar}$	$p_1 = 0,6 * 800 = 480 \text{ mbar}$	
$x_2 = 0,4$	$p_{02} = 1300 \text{ mbar}$	$p_2 = 0,4 * 1300 = 520 \text{ mbar}$	$P_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar}$

Berechnung der Gleichgewichtsfaktoren K:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{p_{01}}{p_{\text{ges}}} = \frac{800}{1000} = 0,8 \quad K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{p_{02}}{p_{\text{ges}}} = \frac{1300}{1000} = 1,3$$

Berechnung der Dämpfkonzentration y:

$$y_1 = K_1 * x_1 = 0,8 * 0,6 = 0,48$$

$$y_1 = K_1 * \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} = 0,8 * \frac{1 - 1,3}{0,8 - 1,3} = 0,48$$

Kontrollberechnung von x_1

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{0,48}{0,8} = 0,6 \text{ Molfraktion}$$

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} = \frac{1 - 1,3}{0,8 - 1,3} = 0,6 \text{ Molfraktion}$$

2.3 Siedepunktsberechnung

Der Siedepunkt eines Gemisches ist folgendermaßen definiert:

$$\sum y_i = \sum K_i * x_i = 1$$

Der Siededruck kann direkt berechnet werden.

$$P_{\text{Siede}} = x_1 * p_{01} + x_2 * p_{02}$$

Eine einfache Methode, die Siedetemperatur eines Gemisches zu bestimmen, ist die Berechnung des Siededruckes aus der Summe der Partialdrücke. Bei der **Siedetemperatur muss der Siededruck gleich dem Systemdruck sein**. Das folgende Beispiel zeigt die Vorgehensweise.

Beispiel 3.1: Iterative Siedepunktsberechnung für ein Benzol-Toluol-Gemisch

30 Mol% Benzol in der Flüssigphase ($x = 0,3$)

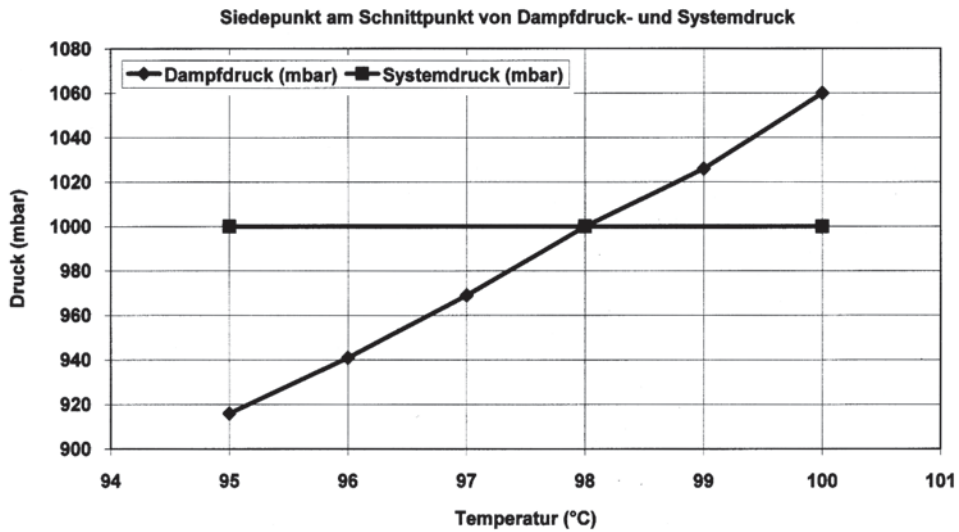


Abb. 2.5 Siedepunktbestimmung durch graphisches Interpolieren

70 Mol% Toluol in der Flüssigphase ($x = 0.7$)

$$P_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar}$$

1. Wahl: $t = 95^\circ\text{C}$ $p_{\text{OB}} = 1573 \text{ mbar}$

$$P_{\text{ges}} = 0.3 \cdot 1573 + 0.7 \cdot 634.4 = 916 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{OT}} = 634.4 \text{ mbar}$$

P_{ges} ist zu niedrig!

2. Wahl: $t = 100^\circ\text{C}$ $p_{\text{OB}} = 1807 \text{ mbar}$

$$P_{\text{ges}} = 0.3 \cdot 1807 + 0.7 \cdot 740 = 1060 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{OT}} = 740 \text{ mbar}$$

P_{ges} ist zu hoch!

3. Wahl: $t = 98^\circ\text{C}$ $p_{\text{OB}} = 1710 \text{ mbar}$

$$P_{\text{ges}} = 0.3 \cdot 1710 + 0.7 \cdot 696 = 1000 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{OT}} = 696 \text{ mbar}$$

$P_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar} = \text{richtig!}$

In Abb. 2.5 wird gezeigt, wie man die Siedepunkttermittlung durch graphisches Interpolieren erleichtern kann. Die Summe der beiden Partialdrücke muss gleich sein dem Druck im System.

Kontrollberechnung des Siedepunkts bei 98°C :

Dampfdruck von Benzol $p_{\text{OB}} = 1710 \text{ mbar}$

Dampfdruck von Toluol $p_{\text{OT}} = 696 \text{ mbar}$

$$K_1 = \frac{p_{\text{OB}}}{p_{\text{ges}}} = \frac{1710}{1000} = 1,71$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{OT}}}{p_{\text{ges}}} = \frac{696}{1000} = 0,696$$

$$\sum K_i \cdot x_i = 1,71 \cdot 0,3 + 0,696 \cdot 0,7 = 1$$

Die Siedepunktspezifikation ist somit erfüllt.

2.4 Taupunktsberechnung

Der Taupunkt eines Gemisches ist folgendermaßen definiert:

$$\sum x_i = \sum y_i / K_i = 1$$

Der Taudruck kann direkt berechnet werden.

$$\frac{1}{P_{Tau}} = \frac{y_1}{P_{01}} + \frac{y_2}{P_{02}} \quad P_{Tau} = \left[\sum \frac{y_i}{P_{0i}} \right]^{-1}$$

Die Taupunkttemperatur für einen bestimmten Druck wird iterativ berechnet bis die Summe der Quotienten y_i/P_{0i} gleich ist dem Kehrwert des Systemdrucks.

Das folgende Beispiel zeigt die Vorgehensweise.

Beispiel 2.4.1: Iterative Taupunktberechnung für ein Benzol-Toluol-Gemisch

30 Mol% Benzol in der Dampfphase ($y = 0.3$)

70 Mol% Toluol in der Dampfphase ($y = 0.7$)

$P_{ges} = 1000 \text{ mbar}$

- | | | | | |
|----------|--|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 1. Wahl: | $t = 100^\circ\text{C}$ | $P_{0B} = 1807 \text{ mbar}$ | $P_{0T} = 740 \text{ mbar}$ | |
| | $\frac{1}{P_{ges}} = \frac{0.3}{1807} + \frac{0.7}{740} = 0.0011$ | | $P_{ges} = 899 \text{ mbar}$ | Zu niedrig! |
| 2. Wahl: | $t = 104^\circ\text{C}$ | $P_{0B} = 2013 \text{ mbar}$ | $P_{0T} = 834.4 \text{ mbar}$ | |
| | $\frac{1}{P_{ges}} = \frac{0.3}{2013} + \frac{0.7}{834.4} = 0.00099$ | | $P_{ges} = 1012 \text{ mbar}$ | Zu hoch! |
| 3. Wahl: | $t = 103.8^\circ\text{C}$ | $P_{0T} = 2002 \text{ mbar}$ | $P_{0T} = 829 \text{ mbar}$ | |
| | $\frac{1}{P_{ges}} = \frac{0.3}{2002} + \frac{0.7}{829} = 0.001$ | | $P_{ges} = 1000 \text{ mbar}$ | Richtig! |

In Abb. 2.6 wird gezeigt, wie man den Taupunkt durch graphisches Interpolieren bestimmen kann.

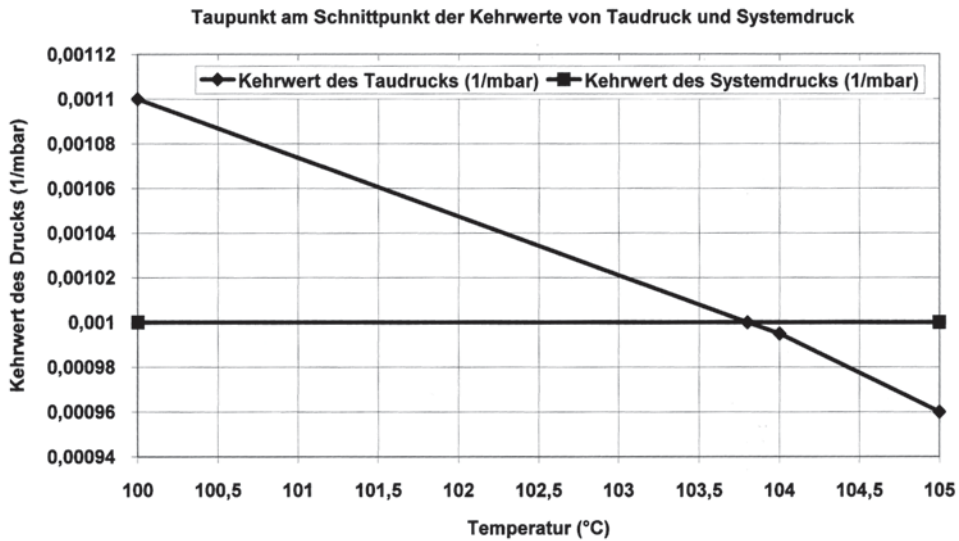


Abb. 2.6 Taupunktermittlung durch graphisches Interpolieren

Kontrollberechnung für den Taupunkt bei 103,8 °C:

$$K_1 = \frac{2002}{1006} = 1,99 \quad K_2 = \frac{829}{1006} = 0,824$$

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = \frac{0,3}{1,99} + \frac{0,7}{0,824} = 1$$

Die Bedingung für den Taupunkt ist erfüllt.

2.5 Taupunktberechnung inertgashaltiger Dämpfe

Der Taupunkt eines Dämpfegemisches mit Inertgas ist erreicht, wenn die Summe der Partialdrücke der Dämpfe ($\sum y_i \cdot P_{ges}$) durch Abkühlung den Dampfdruck der Flüssigphase erreicht.

$$\sum y_i \cdot P_D = \sum z_i \cdot P_{ges} = \sum x_i \cdot P_{0i}$$

$$P_D = P_{ges} - P_{IN}$$

P_D = Summe der Dämpfepartialdrücke (mbar)

P_{IN} = Inertgaspartialdruck (mbar)

P_{ges} = Gesamtdruck im System mit Inertgas (mbar)

y_i = Dämpfekonzentration bezogen auf den Dämpfepartialdruck P_D

z_i = Dämpfekonzentration bezogen auf den Gesamtdruck P_{ges} mit Inertgas

Berechnung des Taudrucks ohne Inertgas:

$$P_{\text{Tau}} = \left(\sum \frac{y_i}{P_{0i}} \right)^{-1} \quad \sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad K_i = \frac{P_{0i}}{P_D}$$

Berechnung des Taudrucks mit Inertgas:

$$P_{\text{Tau}} = \left(\sum \frac{z_i}{P_{0i}} \right)^{-1} \quad \sum \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad K_i = \frac{P_{0i}}{P_{\text{ges}}}$$

Beispiel 2.5.1: Taudruckberechnung ohne Inertgas

$$y_1 = 0,413 \quad P_{01} = 3009,3 \text{ mbar bei } 102^\circ\text{C}$$

$$y_2 = 0,587 \quad P_{02} = 830,8 \text{ mbar}$$

$$P_{\text{Tau}} = \left[\sum \frac{y_i}{P_{0i}} \right]^{-1} = \left[\frac{0,413}{3009,3} + \frac{0,587}{830,8} \right]^{-1} = 1185 \text{ mbar}$$

$$K_1 = \frac{3009,3}{1185} = 2,54 \quad K_2 = \frac{830,8}{1185} = 0,78$$

$$\sum x_i = \frac{0,413}{2,54} + \frac{0,587}{0,78} = 1$$

Beispiel 2.5.2: Taudruckberechnung mit Inertgas

40 Vol% Dämpfe + 60 Vol% Inertgas

$$y_1 = 0,413 \quad P_{01} = 3009,3 \text{ mbar bei } 102^\circ\text{C}$$

$$y_2 = 0,587 \quad P_{02} = 830,8 \text{ mbar}$$

$$z_1 = 0,4 * y_1 = 0,4 * 0,413 = 0,165$$

$$z_2 = 0,4 * y_2 = 0,4 * 0,587 = 0,235$$

$$\sum z_1 + z_2 = 0,4 \quad (\text{Dämpfeanteil})$$

$$z_{\text{IN}} = 0,6 \quad (\text{Inertgasanteil})$$

$$P_{\text{Tau}} = \left[\sum \frac{z_i}{P_{0i}} \right]^{-1} = \left[\frac{0,165}{3009,3} + \frac{0,235}{830,8} \right]^{-1} = 2961,3 \text{ mbar}$$

$$K_1 = \frac{3009,3}{2961,3} = 1,016 \quad K_2 = \frac{830,8}{2961,3} = 0,28$$

$$\sum x_i = \frac{0,165}{1,016} + \frac{0,235}{0,28} = 1$$

Kolonnen-Fibel

Für die Praxis im chemischen Anlagenbau

Nitsche, M.

2014, XII, 409 S. 218 Abb., 3 Abb. in Farbe., Hardcover

ISBN: 978-3-642-41918-8