

DIE THEORIE DER
DESTILLATION UND EXTRAKTION
VON FLÜSSIGKEITEN

VON

DR. G. KORTÜM

PROFESSOR FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
AN DER UNIVERSITÄT TUBINGEN

UND

DR. H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER

HEIDELBERG

MIT 139 ABBILDUNGEN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1952

ALLE RECHTE,
INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN,
VORBEHALTEN

© SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG 1952
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG OHG. BERLIN, GÖTTINGEN AND HEIDELBERG 1952
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1952

ISBN 978-3-540-01638-0
DOI 10.1007/978-3-642-86380-6

ISBN 978-3-642-86380-6 (eBook)

BRÜHLSCHES UNIVERSITÄTSDRUCKEREI GIESSEN

Vorwort.

Die Theorie flüssiger Gemische wurde um die Jahrhundertwende im wesentlichen von VAN DER WAALS, SCHREINEMAKERS, KUENEN, VAN LAAR und anderen Forschern der holländischen Schule auf der Grundlage der GIBBSschen Thermodynamik entwickelt und gleichzeitig durch zahlreiche experimentelle Arbeiten gestützt. Sie geriet dann fast vollständig in Vergessenheit und hat erst in neuester Zeit durch die modernen technischen Trennungsvorgänge der „azeotropen“ und „extraktiven“ Destillation sowie der Extraktion wieder Bedeutung gewonnen. Während die Originalarbeiten der genannten Autoren durch die Verquickung rein thermodynamischer Überlegungen mit Folgerungen aus der damals als allgemeingültig betrachteten VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung und durch die z. T. umständliche Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen eine oft recht schwierige Lektüre darstellen, kann die 1906 erschienene Monographie von KUENEN „Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen“ auch heute noch als vorzügliche Einführung in dieses spezielle Gebiet der Thermodynamik empfohlen werden. Allerdings entspricht auch dieses Buch nicht mehr den heutigen Anforderungen infolge der modernen, im wesentlichen der Statistik entnommenen Begriffe und des inzwischen außerordentlich angewachsenen experimentellen, einer theoretischen Behandlung bedürftigen Materials. Es soll deshalb die Aufgabe des vorliegenden Buches sein, die Thermodynamik flüssiger Gemische in einer den heutigen Bedürfnissen entsprechenden Form darzustellen und ihren Nutzen an Hand praktischer Beispiele zu zeigen.

Fragen der Destillation, Rektifikation und Extraktion von Flüssigkeiten interessieren in erster Linie den experimentell arbeitenden Chemiker. Es erschien uns deshalb wesentlich, soll dieses Buch seinen Zweck erfüllen, die Theorie dieser Vorgänge in einer zwar thermodynamisch strengen, aber doch möglichst anschaulichen und nicht allzu abstrakten Form darzustellen, damit gerade der Praktiker angeregt wird, sich mit den Grundlagen seiner Arbeit zu befassen und daraus für weitere Experimente Nutzen zu ziehen. Allerdings mußten, damit der Umfang des Buches in erträglichen Grenzen blieb, die allgemeinen thermodynamischen Gesetze als bekannt vorausgesetzt werden, etwa in dem Umfang, in dem sie in der „Einführung in die chemische Thermodynamik“ des einen Verfassers dargestellt sind. Ebenso mußte aus dem gleichen Grunde auf eine vollständige Wiedergabe der außerordentlich

zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet verzichtet werden. Wir haben uns jedoch bemüht, alle neueren Ergebnisse zu berücksichtigen, soweit sie für den oben genannten Zweck dieses Buches wichtig erschienen.

Herrn Dipl.-Chem. J. FREIER haben wir für seine Hilfe beim Lesen der Korrekturen und bei der Herstellung des Sachverzeichnisses zu danken, dem Springer-Verlag für das bereitwillige Eingehen auf alle Wünsche und die vorbildliche Ausstattung dieses Buches.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort.	III
Tabelle der benutzten Formelzeichen	VIII
I. Graphische Darstellung von Gleichgewichtszuständen.	1
A. Reine Stoffe	1
B. Zweistoffsysteme	2
1. Homogene Zustände.	4
2. Heterogene Zustände	5
C. Dreistoffsysteme	6
1. Homogene Zustände.	8
2. Heterogene Zustände	8
II. Allgemeine Thermodynamik der Mischphasen	10
A. Chemische Potentiale und ihre Konzentrationsabhängigkeit.	10
1. Die GIBBS-DUHEM-MARGULESschen Gleichungen	10
2. Mittlere molare Zustandsgrößen.	15
B. Gleichgewichtsbedingungen und Phasenstabilität	19
1. Thermisches und chemisches Gleichgewicht.	19
2. Stabilitätsbedingungen für reine Phasen	22
3. Stabilitätsbedingungen für binäre Phasen	25
4. Stabilitätsbedingungen in Drei- und Mehrstoffsystemen	32
C. Aufrechterhaltung des Gleichgewichts bei Änderung der Zustandsvariablen.	34
1. Allgemeine Koexistenzgleichung für das Zweiphasengleichgewicht	35
2. Dampfdruck reiner Flüssigkeiten	37
3. Koexistenzgleichungen binärer Systeme	40
4. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit fester Stoffe	42
5. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Phasengleichgewichtes beschränkt mischbarer Flüssigkeiten.	44
6. Verdampfungsgleichgewicht binärer Mischungen	46
7. Die verallgemeinerte CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Gleichung	49
8. Koexistenzgleichung ternärer Systeme.	51
III. Systematik der Mischphasen.	54
A. Ideale Mischungen.	54
1. Thermodynamische Zustandsgrößen	54
2. Das RAOULTsche Gesetz	56
3. Fugazitäten	62
4. RAOULTsches Gesetz und innerer Druck von Flüssigkeiten	72

B. Ideale verdünnte Lösungen	74
1. Das HENRYSche Gesetz	74
2. Grenzwerte der thermodynamischen Funktionen	77
C. Athermische Mischungen	79
D. Reguläre Mischungen	85
E. Irreguläre Mischungen	92
1. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten	93
2. Versuche zur physikalischen Interpretation der Aktivitätskoeffizienten	105
a) Bildung stöchiometrischer Verbindungen	106
b) Assoziation einer Mischungskomponente	108
c) Orientierungseffekte	120
d) Dispersionswechselwirkung	121
3. Empirische Gesetzmäßigkeiten in den thermodynamischen Mischungseffekten	125
IV. Aktivitätskoeffizienten binärer und ternärer Systeme	129
A. Anwendung der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung	129
1. Nachprüfung experimenteller Daten	129
2. Berechnung der Partialdrucke mit Hilfe des Gesamtdrucks	137
B. Reihenentwicklungen für die Aktivitätskoeffizienten binärer Systeme	144
1. Der MARGULESSche Ansatz	145
2. Die Ansätze von VAN LAAR und SCATCHARD	148
3. Verallgemeinerung und Erweiterung dieser Ansätze durch WOHL und BENEDICT	150
4. Der Ansatz für $\log (f_2/f_1)$ von REDLICH und KISTER	155
C. Anwendung und Prüfung dieser Ansätze (praktische Beispiele)	159
1. Berechnung der Partialdruckkurven aus dem Gesamtdruck mittels der vereinfachten MARGULESSchen Gleichung	159
2. Berechnung der Partialdruckkurven aus dem Gesamtdruck mittels der MARGULESSchen oder VAN LAARSchen Gleichung	162
3. Nachprüfung und Korrektur experimenteller Aktivitätskoeffizienten mit der MARGULESSchen bzw. VAN LAARSchen Gleichung	165
4. Anwendung des REDLICHschen Ansatzes auf das System Wasser-Äthanol	174
D. Reihenentwicklungen und Interpolationsverfahren für die Aktivitätskoeffizienten ternärer Systeme	176
1. Ansätze von WOHL, BENEDICT, REDLICH und KISTER	176
2. Interpolationsverfahren	183
3. Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus dem Gesamtdruck	185
E. Prüfung der verschiedenen Berechnungsmethoden an Hand experimenteller Meßdaten in ternären Systemen	187
V. Systeme beschränkter Mischbarkeit	191
A. Zweistoffsysteme	191
1. Entmischungsbedingungen	191
2. Löslichkeitskurven	196
3. Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten aus Löslichkeitsdaten	200

B. Dreistoffsysteme	203
1. Verschiedene Typen von Löslichkeitsdiagrammen	203
2. Bedingungsgleichungen für den kritischen Punkt	209
VI. Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte	216
A. Einstoffsysteme	216
1. pT -Diagramm	217
2. pV -Diagramm	219
B. Zweistoffsysteme ohne Mischungslücke	223
1. pV -Isothermen	224
2. $\bar{V}x$ -Isothermen	224
3. px -Isothermen	230
4. Tx -Isobaren	240
5. pT -Diagramme	245
6. Gleichgewichtsdiagramme	249
7. MOLLIERSCHE Diagramme	256
C. Zweistoffsysteme mit Mischungslücke	258
D. Dreistoffsysteme ohne Mischungslücke	265
1. Verdampfungs- und Kondensationskurven	265
2. Koexistenzgleichung der Flüssigkeits- und Dampfphase	269
3. Ternäre azeotrope Punkte	274
4. Gleichgewichtsdiagramme	280
a) Destillationslinien	280
b) Dampflinien	289
E. Dreistoffsysteme mit Mischungslücke	290
VII. Trennung von Flüssigkeitsgemischen	300
A. Rektifikation	300
1. Allgemeine Gesetze der Rektifikation	301
2. Rektifikations- und Destillationslinien ternärer Systeme	305
3. Abhängigkeit des azeotropen Gleichgewichts von Druck bzw. Temperatur	313
4. Azeotrope Destillation	321
5. Extraktive Destillation	330
B. Extraktion	339
1. Systeme mit einer Mischungslücke	341
a) Verteilungskurven	341
b) Graphische und rechnerische Ermittlung von Konnoden	343
c) Voraussagen auf Grund von Aktivitätskoeffizienten	346
2. Systeme mit zwei Mischungslücken	348
3. Auswahl des Lösungsmittels	350
4. Verschiedene Extraktionsverfahren	351
a) Mehrstufige Gleichstromextraktion	352
b) Gegenstromextraktion	355
c) Gegenstromextraktion mit Rückfluß	358
d) Technische Durchführung der Verfahren	360
Sachverzeichnis	363

Häufig benutzte Formelzeichen.

a_i	Aktivität der Komponente i	S_i	Partielle molare Entropie der Komponente i
C_{p_i}	Molwärme des reinen Stoffes i	\bar{S}	Entropie pro Mol Mischung
C_{p_i}	Partielle Molwärme der Komponente i	$\Delta \bar{S}$	Molare Mischungsentropie
\bar{C}_p	Wärmekapazität pro Mol Mischung	$\Delta \bar{S}^E$	Molare Zusatz-Mischungsentropie
f_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	ΔS_i	Differentielle molare Mischungsentropie
F	Freie Energie	t	Temperatur in ° Celsius
\bar{F}	Freie Energie pro Mol Mischung	T	Temperatur in ° Kelvin
g_i	Gewichtsbruch der Komponente i	V	Volumen
G	Freie Enthalpie	V_i	Molvolumen des reinen Stoffes i
\bar{G}	Freie Enthalpie pro Mol Mischung	V_i	Partielles Molvolumen der Komponente i
$\Delta \bar{G}$	Freie molare Mischungsenthalpie	\bar{V}	Mittleres Molvolumen
$\Delta \bar{G}^E$	Freie molare Zusatzenthalpie	$\Delta \bar{V}$	Volumenänderung pro Mol Mischung
H	Enthalpie	x_i	Molenbruch der Komponente i
H_i	Molare Enthalpie des reinen Stoffes i	α	Ausdehnungskoeffizient
H_i	Partielle molare Enthalpie der Komponente i	α	Relative Flüchtigkeit
$\Delta \bar{H}$	Integrale molare Mischungswärme	α_0	Relative Flüchtigkeit idealer Gemische
ΔH_i	Differentielle Mischungswärme der Komponente i	$\alpha^{(0)}$	Grenzwert der relativen Flüchtigkeit bei $x = 0$
k	HENRYsche Konstante	$\alpha^{(1)}$	Grenzwert der relativen Flüchtigkeit bei $x = 1$
L_p	Molare Verdampfungswärme reiner Stoffe	β	Spannungskoeffizient
M	Molgewicht	λ	Reaktionslaufzahl
n_i	Molzahl der Komponente i	μ_i	Chemisches Potential der Komponente i
A^*	Maximale Nutzarbeit einer chemischen Reaktion	μ_i	Chemisches Potential des reinen Stoffes i
N_L	LOSCHMIDT'sche Zahl	$\mu_{i\infty}$	Chemisches Potential des reinen Stoffes in unendlich verdünnter Lösung
p	Druck	v_i	Chemische Äquivalenzzahlen
p_{0i}	Dampfdruck des reinen Stoffes i	ϱ_i	Dichte des reinen Stoffes i
p_i	Partialdruck der Komponente i	φ_i	Volumenbruch der Komponente i
p_i^*	Fugazität der Komponente i	χ	Kompressibilität
R	Gaskonstante		
S	Entropie		
S_i	Molare Entropie des reinen Stoffes i		