Institut für
Chemische und Thermische
Verfahrenstechnik
ICTV

Niels Wellner

Entwässerung Ionischer Flüssigkeiten mittels Fallfilmverdampfung

ICTV – Schriftenreihe Band 24
Hrsg. Stephan Scholl und Wolfgang Augustin

Technische Universität Braunschweig

Entwässerung Ionischer Flüssigkeiten mittels Fallfilmverdampfung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Niels Philip Wellner
aus: Goslar

eingereicht am: 07.05.2015
mündliche Prüfung am:17.11.2015

2015

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Vorwort

Perfektion ist nicht dann erreicht, wenn es nichts mehr hinzuzufügen gibt, sondern wenn man nichts mehr weglassen kann

Antoine de Saint-Exupéry*: Terre des Hommes, 1939*

Diese Arbeit entstand in den sechs Jahren, die ich am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina in Braunschweig forschend und lehrend tätig sein konnte.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl für die Möglichkeit an seinem Institut auf einem derart neuen und spannenden Thema forschen und darüber promovieren zu können sowie für die Betreuung der Arbeit.

Mein Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Köhler für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr.-Ing. Kwade für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Auch danke ich der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) für die Förderung des von mir bearbeiteten Projektes, sowie Prof. Dr. Wasserscheid und Dipl.-Ing. Ramunno für die Unterstützung bei der Projektbearbeitung.

Ohne die Mitarbeiter des Institutes wären viele Aufgaben nicht zu bearbeiten gewesen, daher gilt mein Dank auch ihnen für die Hilfe bei den Umbauarbeiten und für die Diskussionen.

Last but not least möchte ich auch meiner Familie und meine Freunden danken. Ihre Unterstützung war äußerst hilfreich und sehr willkommen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	VII
Abstract	VIII
Symbolverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	ii
Tabellenverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Forschungsstand	3
2.1 Ionische Flüssigkeiten	3
2.2 Fallfilmverdampfung	8
2.2.1 Verfahren und Einsatzgebiet der Fallfilmverdampfung	8
2.2.2 Bauformen von Fallfilmverdampfern	9
2.2.3 Mehrstufenanlagen	11
2.2.4 Fouling und Belagbildung	12
2.2.5 Auslegung von Fallfilmverdampfern	12
2.3 Beitrag dieser Arbeit	13
3. Material und Methoden	15
3.1 Fallfilmverdampfer	15
3.2 Siedeblase	19
3.3 Ionische Flüssigkeiten	20
3.4 Karl-Fischer-Titration	21
3.5 Versuchsdurchführung im Fallfilmverdampfer	23
3.5.1 Batch Versuche	23
3.5.2 Kontinuierliche Versuche	25
3.6 Versuche in der Siedeblase	27
3.7 Wassergehaltsbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration	27
3.8 Auswertung der Versuchsdaten mittels Matlab	29
3.9 Energetische Auswertungen	33
3.10 Langzeitversuche	35
3.11 Messunsicherheiten	36
4. Ergebnisse	39
4.1 Batch Experimente im Fallfilmverdampfer	39
4.1.1 Darstellung der experimentellen Ergebnisse	39
4.1.2 Modellbildung	44
4.1.3 Vergleich der verwendeten IL	52
4.2 Batch Experimente im Rührkessel	57
4.2.1 Darstellung der experimentellen Ergebnisse	57
4.2.2 Vergleich der Rührkesselversuche mit den Fallfilmverdampferergebnissen	60
4.3 Viskosität als Prozessführungsgröße	67
4.4 Kontinuierliche Entwässerung im Fallfilmverdampfer	71
4.4.1 Variation des Feedmassenstromes	75
4.4.2 Energetische Betrachtungen der Produktseite	82
4.4.3 Energetische Auswertung und Berechnungen der Heizseite sowie des inneren Wärmeübergangskoeffizienten	86
4.4.4 Auslegungsvorschläge von Fallfilmverdampfern	91
4.5 Langzeitversuche	93

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5. Zusammenfassung und Ausblick 95
6. Literaturverzeichnis 99
7. Anhang 101
A: Versuchsdaten, tabelliert 101

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwässerung von Ionischen Flüssigkeiten (IL) im Fallfilmverdampfer (FFV) untersucht. Es wurden drei verschiedene Ionische Flüssigkeiten verwendet. Zwei davon waren Imidazolium- eine Ammonium-basiert. Alle drei IL sind kommerziell erhältlich, jedoch bisher nicht komplett bezüglich ihrer Stoffwerte untersucht.

Zur Entwässerung wurde ein dampfbeheizter Einrohr-Metall-Fallfilmverdampfer verwendet. Das Verdampferrohr weist folgende Geometrie auf: d_a x s x l = 32 x 3 x 2770 mm. Die Beheizung erfolgte mit Sattdampf, dessen Kondensationstemperatur geregelt werden konnte. Mit der Apparatur konnten sowohl Batch- als auch Konti-Versuche durchgeführt werden. Neben dem Fallfilmverdampfer wurden Versuche in einer Siedeblase durchgeführt. Hiermit konnten vergleichende Versuche bezüglich des Wassergehaltes durchgeführt werden. Im Vergleich zeigte sich ein geringerer Wassergehalt in der Siedeblase als im Fallfilmverdampfer. Als Grund für die Differenz kommen apparative Gründe zum Tragen, unter anderem der Brüdenabscheider sowie der längere Weg zwischen Verdampferrohr und Kondensator.

Für alle Versuche wurde der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Hierbei wurde eine Dreifachbestimmung für jede Probe verwendet.

Aus den Gleichgewichtsdaten der Fallfilmverdampfer-Versuche wurde mittels eines Matlab-Programms sowohl eine geometrische als auch algebraische Lösung zur Berechnung das Wassergehaltes für vorgegebene Parameter für Druck und Temperatur erarbeitet. Weiterhin wurde das Programm dahingehend erweitert, dass auch die Viskosität als Funktion von Wassergehalt und Temperatur vorausberechnet werden kann. Hierbei zeigte sich, dass die Datenbasis nicht bei allen IL ausreichend war, um eine sinnvolle Funktion zu generieren.

Neben den Batchversuchen wurden auch Konti-Versuche durchgeführt. Hier wurde gezeigt, dass eine kontinuierliche Prozessführung bei der Entwässerung möglich ist. Weiterhin wurde der Wassergehalt im Feedstrom variiert. Damit konnte die Verdampferleistung ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, welcher Massenstrom ausgedampft werden kann. Zusätzlich wurde ein Vergleich der experimentell ermittelten inneren Wärmeübergangskoeffizienten mit denen der mit ausgewählten Modellen berechnet wurde. Hierbei zeigte sich, dass die experimentellen Werte deutlich oberhalb nahezu aller Modelle liegen.

Daher wird unter anderem eine Ausweitung der Datenbasis angeregt, um ein auf IL zugeschnittenes Modell erstellen zu können.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abstract

In the present study the dewatering of three Ionic Liquids (IL) is investigated. Of the Ionic Liquids, two are imidazole and one is ammonia-based. All IL are commercially available but not yet fully tested nor are their physical properties fully known.

The dewatering was conducted in a single tube metal falling film evaporator (FFE). The evaporation tube is of the dimension of d_a x s x l = 32 x 3 x 2770 mm and the heating is realised by condensing steam. The pressure of the steam can be adjusted to be able to vary the heating temperature. In the apparatus both batch and continuous experiments were carried out.

The batch experiments provided equilibrium data for different temperatures and pressures. For comparative reasons similar batch experiments were carried out in a stirred vessel in laboratory scale. The comparison showed that the vessel experiments resulted in lower water contents for equivalent conditions. That can partly be deduced to differences in the equipment setup: the vapour separator and the path of the vapour from evaporator tube to the condenser.

The water content of all the samples taken, both from the FFE and the vessel, was measured in a Karl-Fischer-Titration system. Each samples water content was determined by a triple analysis.

From the equilibrium date of the batch experiments with the aid of a Matlab program, an algebraic and geometric solution was derived that describes the dependence of water content from temperature and pressure as well as the dependence of viscosity from water content and temperature. The results showed that the data base is not sufficient for all the IL to generate a reliable function for the viscosity.

Viscosity is a usefull physical property for industrial applications, as it can be measured easily online in contrast to water content that needs to be measured offline.

Additionally to the batch experiments, a series of continuous experiments were conducted. During these experiments the water content in the feed stream was varied. Therewith the capacity of the evaporator was assessed and additionally the inner heat transfer coefficient was calculated from energy balances and compared to models taken from literature. It showed that the calculated values were significantly higher than most of the values predicted by the models.

Therefor a broadening of the data base is recommended to be able to develop a fitting model.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Symbolverzeichnis

Lateinisch

A	Fläche	m^2
a	Anpassungsparameter Gl. (4.1)	$g_x*g_{ges}^{-1}*K^{-1}$
b	Anpassungsparameter Gl. (4.1)	$g_x*g_{ges}^{-1}$
c_P	spezifische Wämekapazität	$J*kg^{-1}*K^{-1}$
g	Erdbeschleunigung	$9{,}81\ m*s^{-2}$
Δh_v	Verdampfungsenthalpie	$J*kg^{-1}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$W*m^{-2}*K^{-1}$
l	Länge	m
$\dot{m}$	Massenstrom	$kg*h^{-1}$
p	Druck	bar
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	$W*m^{-2}$
s	Wandstärke	m
ΔT	Temperaturdifferenz	K
T	Temperatur	°C
x	Massenanteil	$g_x*g_{ges}^{-1}$

Griechisch

α	Wärmeübergangskoeffizient	$W*m^{-2}*K^{-1}$
$\dot{\Gamma}$	Berieselungsdichte	$l*h^{-1}*m^{-1}$
η	dynamische Viskosität	Pa*s
λ	thermische Leitfähigkeit	$W*m^{-1}*K^{-1}$
ν	kinematische Viskosität	m^2*s^{-1}
ρ	Dichte	$kg*m^{-3}$

Indices

a	außen
a	Anpassungsparameter in Gl. (3.4)
b	Anpassungsparameter in Gl. (3.4)
c	Anpassungsparameter in Gl. (3.4)
HD	Heizdampf
ges	Gesamtstrom
i	innen
w	Wasser
K	Kondensat
Wasser	Wasseranteil
RK	Rührkessel
FFV	Fallfilmverdampfer

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Veröffentlichungen zum pro Jahr Thema „Ionic Liquid“ in Scopus	4
2.2	Schemazeichnung eines Fallfilmverdampfers nach [Weiß, 1987]	8
2.3	Bauformen für Flüssigkeitsaufgaben bei Fallfilmverdampfern [Scholl, 2006]	10
2.4	Fallfilmverdampfer mit getrenntem und gemeinsamem Sumpf [Scholl, 2006]	10
2.5	Reihenschaltung von Verdampferstufen nach [Lehnberger, 2002]	11
3.1	Fließbild der Versuchsanlage	17
3.2	Fließbild der Siebeblasenapparatur	19
3.3	Strukturformeln der verwendeten IL	21
3.4	Karl-Fischer-Titrator mit Ofen und Probenwechsler	24
3.5	Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Datenreduktion	30
3.6	Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Wassergehalt-Plot	31
3.7	Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Viskositäts-Plot	32
4.1	Gleichgewichts Wassergehalte im Batch für IL1	39
4.2	Gleichgewichts Wassergehalte im Batch für IL2	41
4.3	Gleichgewichts Wassergehalte im Batch für IL3	41
4.4	Lineare Interpolation aller Datenpunkte für IL1	43
4.5	Lineare Interpolation der reduzierten Daten für IL1	44
4.6	Lineare Interpolation der reduzierten Daten für IL2	45
4.7	Ausgewählte Datenpunkte der hohen Filmtemperaturen für IL2	46
4.8	Datenreduktion und lineare Interpolation für IL3	47
4.9	Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL1	49
4.10	Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL2	50
4.11	Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL3	51
4.12	Vergleich der Gleichgewichtswassergehalte dreier IL bei 100 mbar	53
4.13	Verfahrensoptimierung mittels der Gleichungen zum Gleichgewichtswassergehalt	55
4.14	Ergebnisse von Rodriguez und Brennecke	56
4.15	Minimale Wassergehalte für IL1 im Rührkessel	57
4.16	Minimale Wassergehalte für IL2 im Rührkessel	58
4.17	Minimale Wassergehalte für IL3 im Rührkessel	59
4.18	Vergleich der minimale Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL1	60
4.19	Vergleich der minimale Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL2	62
4.20	Vergleich der minimale Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL3	63
4.21	3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL1	68
4.22	3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL2	70
4.23	3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL3	70
4.24	Versuchsverlauf der kontinuierlichen Entwässerung	73
4.25	Kondensatmasse über der Versuchszeit für IL1 bei T=120 °C und p=50 mbar in drei Versuchen	74

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.26 Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL1 76
4.27 Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL2 77
4.28 Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL3 78
4.29 Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL3 mit reinem Wasser als Feed 80
4.30 Massenbilanz für Feed- und Brüdenkondensatstrom bei Konti-Versuchen unter Varianz des Umlaufstromes 81
4.31 Dampfdruckkurven für IL1 83
4.32 Ausdampfenthalpie von Wasser aus IL1 nach [Wellner et al., 2011] 84
4.33 Ausdampfenthalpie von Wasser aus IL3 85
4.34 Innere Wärmeübergangskoeffizienten der Modelle und Experimente 91

Tabellenverzeichnis

3.1 Vergleich der Anpassungsparameter 35
3.2 Beiträge zum Messfehler 36
4.1 Abgeschätzte Wassergehalte außerhalb des Anwendungsbereiches 47
4.2 Berechnete Gleichgewichtswassergehalter bei drei IL bei 100 mbar und 120 °C 54
4.3 Vergleich von Gl (4.1) und Rührkessel für IL1 61
4.4 Vergleich von Gl (4.2) und Rührkessel für IL2 62
4.5 Vergleich von Gl (4.3) und Rührkessel für IL3 64
4.6 Innere Wärmeübergangskoeffizienten für die untersuchten IL 89
4.7 Verwendete Stoffwerte zur Modellierung des inneren Wärmeüberganges 91
4.8 Innere Wärmeübergangskoeffizienten 92
4.9 Ergebnisse der Langzeitversuche mit den IL 93

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1. Einleitung

Ionische Flüssigkeiten, oft auch als „Ionic Liquids" oder „Room Temperature Ionic Liquids" bezeichnet, sind eine außerhalb des Labors erst seit wenigen Jahren eingesetzte Stoffklasse neuer Materialien (new materials), zu denen neben den Ionic Liquids auch Produkte der Nanotechnik zählen. Diese Ionic Liquids, üblicherweise als „IL" abgekürzt, bestehen ausschließlich aus Ionen, welche organisch oder anorganisch sein können. Sie sind auf Grund der speziellen Charakteristik der genutzten An- und Kationenkombination bereits bei unter 100 °C flüssig. Als Vergleich dazu kann das als Kochsalz bekannte Natriumchlorid dienen. Es besteht ebenfalls nur aus Ionen (Na^+ und Cl^-), liegt aber erst bei Temperaturen über 800 °C flüssig vor (Wasserscheid & P, 2003). Ähnlichkeiten sind der niedrige Dampfdruck, welcher eine Verdampfung nahezu unmöglich macht, und die Hygroskopie.

Während der geringe Dampfdruck für viele Prozesse einen großen Vorteil darstellt, insbesondere bei der thermischen Trennung, kommt es durch die Hygroskopie in vielen Fällen zu unerwünschten Effekten. So beeinflusst der Wassergehalt direkt die Stoffeigenschaften, zum Beispiel Viskosität und Azidität. Allerdings gibt es auch bereits Prozesse, in denen eine Veränderung des Wassergehaltes gezielt als Verfahrensschritt eingesetzt wird, um beispielsweise selektiv die Löslichkeit zu beeinflussen und so eine Fällung herbeizuführen (Kosan, 2010). Daher kann es erforderlich sein, den Wassergehalt gezielt einstellen zu können. Ebenfalls kann bei einigen IL im Zuge der Synthese bereits Wasser als Nebenprodukt auftreten, welches dann eine Verunreinigung darstellt und vor dem Verkauf entfernt werden muss.

IL können mit bisherigen Lösemitteln preislich und ökologisch nur konkurrieren, wenn die IL möglichst lange im Prozess verbleiben und wiederholt eingesetzt werden können. Dazu ist ein Verfahren zur Abtrennung von Verunreinigungen dringend notwendig, welches in der Lage ist, in den Prozess als Reinigungsschritt integriert zu werden. Für diese Aufreinigung muss ein Verfahren angewendet werden, das sowohl in der Lage ist, andere Komponenten thermisch schonend von der IL zu separieren als auch variable Volumenströme und Verunreinigungsanteile zuverlässig abzutrennen.

Hierzu bieten sich Fallfilmverdampfer an. Diese sind in der Industrie bereits für die Verarbeitung thermisch sensitive Produkte etabliert. Solange eine Mindestberieselungsdichte gewährleistet ist, eignen sie sich in einem gewissen Rahmen auch für schwankende Volumenströme. Mit ihnen ist es

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

möglich, über die Variation von Prozessdruck und –temperatur, Einfluss auf den Wassergehalt, hier als Modellverunreinigung betrachtet, des ablaufenden Stromes zu nehmen.

Bei Fallfilmverdampfern handelt es sich um eine Verdampferbauform, bei der ein dünner Film des einzudampfenden Mediums schwerkraftgetrieben zumeist an der Innenseite eines beheizten Rohres abrieselt und dabei partiell verdampft. Fallfilmverdampfer werden in der Lebensmittel- und der Pharmaindustrie bereits seit langem eingesetzt [Konrad, 1971] und stellen ein etabliertes Verfahren zur Abtrennung von verdampfbaren Komponenten dar. Als Beispiele seien hier die Zuckerherstellung sowie die Wirkstoff-Aufreinigung genannt [Lehnberger, 2002]. In diesen beiden Industriesparten wird der besondere Vorteil der Fallfilmverdampfung genutzt: Die Möglichkeit thermisch empfindliche Produkte einzudampfen ohne sie zu schädigen. Dies wird durch eine vergleichsweise geringe Temperaturdifferenz zwischen der beheizten Wand und dem Film ermöglicht. Weiterhin ist die Verweilzeit an der beheizten Wand im Vergleich zu einem Bulk-Verdampfer, wie zum Beispiel einem Rotationskolbenverdampfer, sehr kurz, so dass die Dauer der thermischen Belastung minimiert werden kann. Durch den dünnen Film ist außerdem der Weg von der heißen Wand an die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf sehr gering, was ein Ausdampfen erleichtert.

In der vorliegenden Arbeit wird die Eignung eines Fallfilmverdampfers zur Entwässerung Ionischer Flüssigkeiten untersucht. Hierbei wird vornehmlich der Einfluss der Parameter Druck, Temperatur sowie Feedvolumenstrom auf den minimal erzielbaren Wassergehalt betrachtet. Hierzu wurden Versuchsreihen durchgeführt, um ein mathematisches Modell zu erstellen, welches eine Auslegung von Fallfilmverdampfern zur Entwässerung von IL unterstützen kann.

Zunächst soll kurz auf die theoretischen Grundlagen der Fallfilmverdampfung und der Ionischen Flüssigkeiten eingegangen werden. Anschließend werden die Versuchsanlagen vorgestellt sowie die Experimente beschrieben. Nachfolgend wird das mathematische Modell vorgestellt, mit dem eine Beschreibung der IL im Zustandsraum von Druck, Temperatur und Durchflussrate möglich ist. Dieses Modell wurde auf Basis der Versuchsergebnisse erstellt. Hierbei werden Wassergehalt und Viskosität als Variable betrachtet, die bei vorgegebenen Prozessparametern im erstellten Modell berechnet werden können.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2. Forschungsstand

Im folgenden Kapitel wird kurz der Stand der Forschung für die beiden für diese Arbeit wichtigen Bereiche, „Fallfilmverdampfung" und „Ionische Flüssigkeiten", dargestellt. Bei letzteren wird ein kurzer historischer Abriss gegeben, dann auf die Besonderheiten dieser neuen Materialien eingegangen, die für diese Arbeit wichtig sind. Bei der Fallfilmverdampfung werden apparative Konzepte, Auslegungsgrundlagen und etablierte industrielle Verfahren vorgestellt. Da bisher noch keine Forschung zum Verhalten von IL in Fallfilmverdampfern vorliegen, werden diese beiden Themen hier getrennt dargestellt und dann in der Ergebnisdiskussion vereinigt. Abschließend wird die Einordnung dieser Arbeit in die wissenschaftliche Umgebung dargestellt.

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Als Ionische Flüssigkeiten, aus den engl. „Ionic Liquid", abgekürzt „IL", werden Salze bezeichnet, deren Schmelzpunkt bei Normalbedingungen unter 100 °C liegt. Hierbei ist zu bemerken, dass damit ein Reinstoff bestehend aus Anion und Kation gemeint ist, keine Lösung von Ionen in einem Lösemittel. Die Stoffklasse der Ionischen Flüssigkeiten wurde bereits 1914 von Paul Walden erstmalig beschrieben [Wasserscheid et al., 2003]. Sie erlebt jedoch erst seit einigen Jahren ein verstärktes Interesse aus Forschung und Industrie. Hierzu sei auf Abb. 2.1 verwiesen, in der die Anzahl der Veröffentlichungen pro Jahr aufgetragen ist, die „Ionic Liquid" in Titel oder Abstract als Schlagwort enthalten. Die Abbildung wurde mit Daten aus „Scopus" erstellt und zeigt anschaulich die wachsende Forschungsaktivität auf diesem Gebiet. Auf industrieller Seite kann als Beispiel für das Interesse der von der BASF SE entwickelte „BASIL" Prozess herangezogen werden, mit dem eine großtechnische Produktion von IL möglich ist (Mase, 2004). Die großtechnische Herstellung von IL kann dazu beitragen, deren Preis zu senken und somit IL in wirtschaftlicher Konkurrenz zu etablierten Prozessmedien (Lösemitteln, Katalysatoren) zu setzen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

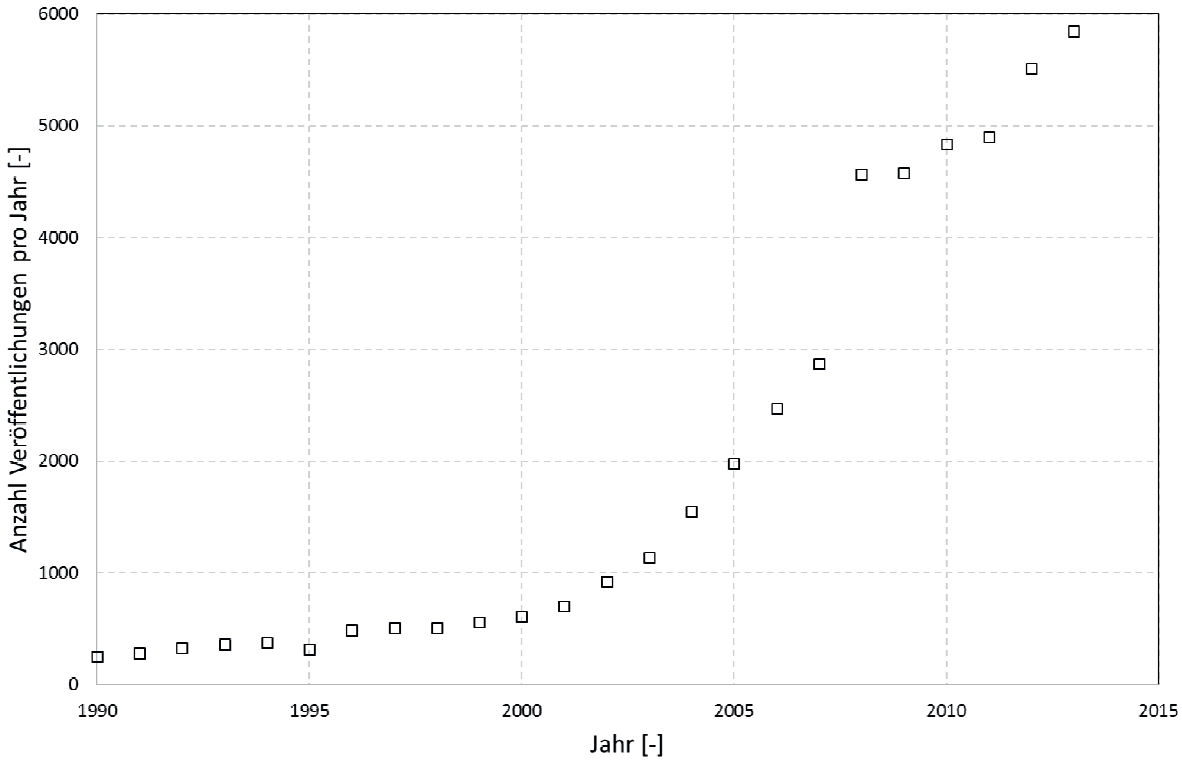

Abb. 2.1: Veröffentlichungen zum pro Jahr Thema „Ionic Liquid" in Scopus

Bei den Kationen in IL handelt es sich überwiegend um organische Moleküle wie z.B. Imidazolium, Pyridine und Ammoniumverbindungen. Die Anionen können aus Halogeniden wie zum Beispiel Fluor, Chlor und Brom bis hin zu komplexeren Strukturen wie Amiden oder Imiden sowie Triflaten und Hexafluorophosphaten bestehen [Wasserscheid et al., 2003]. Für die Kombination der Ionen ergibt sich eine große Variationsbreite, da relativ einfach Seitenketten verändert, beispielsweise eine Methyl- durch eine Ethylgruppe ersetzt, oder funktionelle Gruppen getauscht werden können. Mit jeder Veränderung lassen sich die Stoffeigenschaften verändern. Da dies hier systematisch und zielgerichtet möglich ist, sind theoretisch mehr als 10^{12} verschiedene IL denkbar [Wasserscheid et al., 2003]. Natürlich sind nicht sämtliche dieser möglichen Kombinationen sinnvoll, doch es zeigt die große Bandbreite an Möglichkeiten, die mit dieser Stoffklasse realisierbar ist.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich als Stoffklasse durch ihren sehr geringen Dampfdruck aus. Dieser liegt üblicherweise in der Größenordnung von 10^{-10} bar und ist somit in derselben Größenordnung wie der Dampfdruck flüssigen Eisens. Dies bedeutet, dass IL nahezu nicht in die Dampfphase überführt werden können. Auf Grund dieser Eigenschaft werden IL bereits in Flüssigkeitsringspaltpumpen und in einer anderen Anwendung als „liquid piston" (flüssiger Pumpenkolben) eingesetzt [Kömpf,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2006]. Da sie nicht nennenswert ausdampfen, kann so eine Verunreinigung des geförderten Fluids, in vielen Fällen hochreine Gase wie zum Beispiel Wasserstoff, vermieden und ein geringerer Druck als mit konventionellen Prozessfluiden erreicht werden. Zusätzlich entfällt eine Schmierung, welche bei bewegten Metallteilen sonst notwendig ist. Das hierzu notwendige Schmiermittel kann ebenfalls eine Verunreinigung in der geförderten Phase bewirken.

Weiterhin bietet der geringe Dampfdruck auch in der Anwendung von IL als Lösemittel oder „Entrainer" in der Rektifikation große Vorteile [Kuschnerow et al., 2011], da IL als Nichtsieder fungieren. Dies ermöglicht eine Abtrennung nahezu sämtlicher anderer Fluide durch geeignete Wahl von Druck und Temperatur. Somit können IL als selektive Lösemittel eingesetzt werden, wobei wieder, wie bereits bei der Optimierung als Prozessfluid, die Eigenschaft als „designer solvents" einen zusätzlichen Vorteil bietet. Durch Variation der funktionellen Gruppen und Seitenketten können IL gezielt für selektive Löslichkeiten optimiert werden [Wasserscheid et al., 2003].

Eine Optimierung kann aber nicht nur in Bezug auf Löslichkeit vorgenommen werden, sondern auch für jede andere Stoffeigenschaft. Beispielhaft seien hier die Viskosität sowie deren Veränderung als Funktion der Temperatur vorgestellt. Bei klassischen kohlenwasserstoff-basierten Schmiermitteln wie Ölen sinkt die Viskosität mit steigender Temperatur. Dies hat den Nachteil, dass im kalten Zustand, zum Beispiel beim Anlaufen der Maschine oder eines Motors, die Schmierung und Benetzung der Flächen nicht optimal realisiert werden kann. Entsprechende IL zeigen lediglich eine geringere Temperaturabhängigkeit der Viskosität und schmieren somit temperaturunabhängig gleich gut. Hierzu wurden bereits orientierende Versuche in einem Kfz-Motor durchgeführt, die eine technische Umsetzbarkeit sowie einen geringeren Treibstoffverbrauch zeigten [Schlücker, 2011].

Ein weiterer Einsatzbereich ist die Nutzung der IL als Katalysator [Kuschnerow et al., 2013], [Wasserscheid et al., 2003]. Katalysatoren dienen zur Beschleunigung einer Reaktion sowie zum Herabsetzen der dafür benötigten Aktivierungsenergie. Üblicherweise liegt der Katalysator bei einer zwei Phasen Katalyse als Feststoff vor. Das Reaktionsgemisch wird fluidisch daran vorbeigeführt und die Reaktion findet an der Phasengrenzfläche statt. Hierbei liegt der Vorteil in der einfachen Trennung von Reaktionsgemisch und Katalysator nach der Reaktion. Nachteilig ist jedoch die Limitierung auf die Phasengrenzfläche und somit eine geringe Ausnutzung der Katalysatoroberfläche. Daher liegen bei

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

feststoffkatalysierten Reaktionen die Umsatzraten meist unterhalb der einphasigen Katalyse.

Bei der einphasigen oder homogenen Katalyse liegen Reaktionsgemisch und Katalysator in derselben Phase, üblicherweise flüssig, vor. Durch die intensivere Vermischung wird eine größere Grenzfläche als bei der zweiphasigen Katalyse realisiert. Diese vergrößerte Grenzfläche ermöglichte höhere Umsatzraten und eine bessere Katalysatorausnutzung. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Trennung von Katalysator und Reaktionsgemisch. Da hier beide in einer Phase, meist flüssig, vorliegen, ist eine vollständige Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch meist nur schwierig oder unvollständig zu realisieren.

Hier bieten IL einen systematischen Vorteil. Da IL nicht verdampfen, kann das Gemisch nach der Reaktion einfach eingedampft werden, um so im Brüden lediglich das Reaktionsgemisch vorzufinden. Eine Abtrennung ist somit leicht möglich, das Reaktionsgemisch kann danach frei von Katalysator dargestellt werden, die Aufarbeitung ist dabei wesentlich einfacher als im konventionellen Prozess. Ein Verlust an Katalysator über den Produktaustrag findet so ebenfalls nicht statt, das Verfahren kann so wirtschaftlicher werden.

Dieses Verfahren der Katalyse wurde erfolgreich durchgeführt [Kuschnerow et al., 2013]. Hierbei wurde eine derzeit schwefelsäurekatalysierte Umesterungsreaktion betrachtet. Die Säure muss nach der Katalyse neutralisiert und die dabei entstehenden Reststoffe als Abfall entsorgt werden. Als neuartiges Verfahren wurde in dieser Arbeit eine IL als Katalysator verwendet. Die IL konnte im Reaktor verbleiben und so länger genutzt werden. Ein Recycling der IL war möglich, so dass eine längerer Verwendung und die Vermeidung von Abfall zusätzliche Vorteile darstellen [Kuschnerow et al., 2011]. Fällt weniger Abfall an, sinken die Entsorgungskosten pro Menge des hergestellten Produkts.

Auch in der Verarbeitung von Biomasse werden IL eingesetzt. Hier wird vor allem die Gewinnung, Aufreinigung und Umsetzung von Zellulose betrachtet [Kosan, 2010], [Tan, 2009]. Diese stellt als Grundstoff für ein breites Spektrum an Anwendungen und auf Grund ihrer organischen Herkunft ein großes Potential dar.

Weiterhin wurde bereits erwähnt, dass IL hygroskopisch, also Wasser einlagernd, sind. Diese Eigenschaft ist je nach IL unterschiedlich ausgeprägt, liegt aber im geringen Maße selbst bei hydrophoben IL vor [Cao et al., 2013]. Somit steigt der Wassergehalt bei IL bereits bei Kontakt mit der feuchten Umgebungsluft mit der Zeit bis zum Gleichgewicht an.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zusätzlich ist es möglich, dass Wasser bereits als Nebenprodukt der Synthese in der IL vorhanden ist oder bei der Verwendung als Katalysator oder Prozessfluid eingetragen wird. Soll die IL mit einer gewissen Reinheit dargestellt werden oder ist ein definierter Wassergehalt für einzelne Prozessschritte erforderlich, müssen Verfahren eingesetzt werden, um den Wassergehalt entsprechend einzustellen.

Der Wassergehalt hat bei vielen IL auch Auswirkungen auf Stoffeigenschaften, wobei hier besonders die Viskosität und die Korrosivität zu nennen sind. Je nach IL können schon Änderungen im Wassergehalt unter einem Prozentpunkt deutliche Auswirkungen auf die Viskosität haben [Scholl et al., 2011], [Wellner et al., 2011]. Die Viskosität hat einen entscheidenden Einfluss bei der Verwendung als Prozessfluid [Kondo, 2012]. Eine hohe Viskosität erfordert einen höheren Energieeinsatz beim Pumpen, ggf. die Verwendung anderer Pumpsysteme. Mischungsvorgänge in Rührkesseln benötigen für Fluide mit hoher Viskosität mehr Zeit und ebenfalls einen höheren Energieeintrag über den Rührer, eine dabei auftretende Erwärmung des Mediums muss ggf. über Kühlung ausgeglichen werden. Daher müssen Anwendungen mit hochviskosen Medien speziell ausgelegt werden. Ändert sich die Viskosität auf Grund von Wassergehaltsänderungen kann der Prozessablauf nachhaltig gestört werden.

Auch Versuche zum Dampfdruck bei IL-Wasser-Gemischen wurden im Labormaßstab durchgeführt. Hierbei wurden sowohl binäre als auch ternäre Mischungen vermessen, auch wurden Alkohole als Lösemittel verwendet. Beispielhaft sei hier auf die Arbeit von Jun Feng Wang, Chun Xi Li und Zi Hao Wang [Wang et al., 2007] und Héctor Rodriguez und Joan F. Brennecke [Rodriguez et al., 2006] genannt. Erstere untersuchten Mischungen aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat in Mischungen mit Wasser und Methanol bzw. Ethanol. Hierbei wurden Dampfdrücke bei Temperaturen zwischen 296 und 345 K untersucht.

Letztere untersuchten die Viskosität und Dichte bei binären Mischungen aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethansulfonat sowie 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triflouroacetat jeweils mit Wasser im Bereich von 278.15 bis 348.15 K bei Umgebungsdruck. Es konnten entsprechende Diagramme erstellt werden, die Dichte, Wassergehalt und Temperatur korrelieren. Dies wird analog in dieser Arbeit vorgestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2 Fallfilmverdampfung

2.2.1 Verfahren und Einsatzgebiet der Fallfilmverdampfung

Fallfilmverdampfer werden in der chemischen, Lebensmittel- und Pharmaindustrie bereits häufig zur Abtrennung von Leichtsiedern aus thermisch sensitiven Medien benutzt. Hierbei wird die zu trennende Flüssigkeit in einem dünnen Film an der Innenseite des Verdampferrohres schwerkraftgetrieben abgerieselt. Bei Fallfilmverdampfern wird der Film dabei allein durch die Schwerkraft ausgebildet. Wischer oder Rollen zur Vermischung, Erhöhung der Turbulenz und Stabilisierung des Films werden im Unterschied zu Dünnschichtverdampfern nicht eingesetzt. Abbildung 2.2 zeigt den typischen Aufbau eines Fallfilmverdampfers mit Dampfbeheizung.

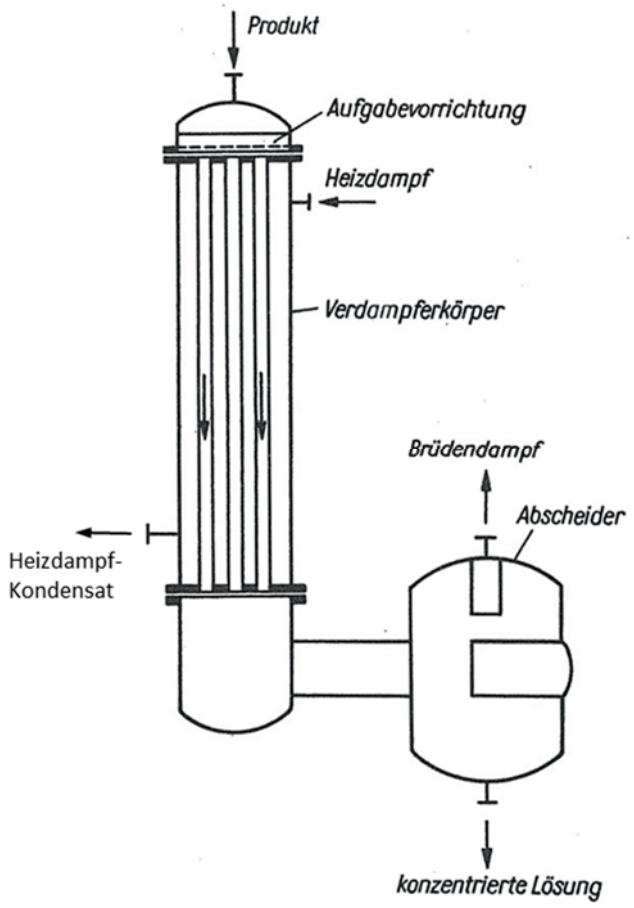

Abb. 2.2: Schemazeichnung eines Fallfilmverdampfers nach [Weiß, 1987]

Der Vorteil der thermischen Schonung des Produktes, der ein Hauptgrund für ihren Einsatz in oben genannten Industrieanwendungen ist, ergibt sich aus der vergleichsweise kurzen Verweilzeit der Flüssigkeit an der beheizten Wand sowie die geringe Temperaturüberhöhung dort auf Grund des dünnen Filmes. Die Filmdicke beträgt üblicherweise zwischen 0,1 und 2 mm [Al-Sibai, 2004]. Daher liegt die benötigte Wandtemperatur deutlich unterhalb

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

derer, die bei fast vollständig gefluteten Rohren, zum Beispiel bei Naturumlaufverdampfern, notwendig ist. Weiterhin ist beim Fallfilmverdampfer die Entkopplung von Umlaufstrom und Energieeintrag möglich. Diese sind beispielsweise in Selbstumlaufverdampfern immer gekoppelt und reduzieren bei diesen Anlagen den Freiheitsgrad im Betrieb. Bei Fallfilmverdampfern jedoch kann die Berieselungsdichte, also der umlaufende Strom, unabhängig von der Wärmestromdichte eingestellt werden. Allerdings ist hierbei immer darauf zu achten, eine minimale Berieselungsdichte nicht zu unterschreiten, da sonst trockene Stellen auf der Rohrwand auftreten können. Diese führen zu Zonen lokal erhöhter Temperatur. Eine lokal erhöhte Temperatur kann die Qualität des Produktes reduzieren, Fouling verstärken oder das Produkt sogar zerstören. Weiterhin wird dadurch auch die wärmeübertragende Fläche reduziert, was zu einen geringeren Energieeintrag in die Flüssigkeit führen kann.

2.2.2 Bauformen von Fallfilmverdampfern

Die Stromführung der Flüssigkeit und der daraus ausgedampften Brüden kann je nach Verfahrensanforderung oder vorhandener Anlagen im Gleich- und Gegenstrom realisiert werden. Hierbei sind für jede Betriebsweise die jeweiligen Besonderheiten zu beachten. So kann es bei hohen Dampfvolumenströmen im Gleichstrom zu einer Beschleunigung des Flüssigkeitsfilmes kommen. Dadurch reduziert sich die Verweilzeit, allerdings wird die Turbulenz an der Oberfläche erhöht. Im Gegenstrom kann es zum umgekehrten Verhalten kommen, wenn der nach oben strömende Dampf die abrieselnde Flüssigkeit aufstaut. Dies wird als Entrainment bezeichnet [Arndt, 2011]. Daraus resultiert eine verlängerte Verweilzeit und es kann auch bis hin zum Tropfenmitriss in den Brüdenaustrag kommen. In beiden Fällen wird die Verweilzeit im Verdampferrohr verändert. Dadurch kann es zu einer Veränderung der Stoffeigenschaften und Konzentrationen im Gas und in der Flüssigkeit kommen, die üblicherweise die Produktqualität negativ beeinflusst. Diese Effekte können durch eine für die Aufgabe zugeschnittene Auslegung vermieden werden.

Hierbei ist auch besonders auf die Auswahl und eine geeignete Gestaltung des Aufgabesystems zu achten. Wird das Medium nicht gleichmäßig auf alle Rohre verteilt kann es in einigen Rohren zu trockenen Stellen kommen, in anderen zu überhöhter Flüssigkeitsbeladung. Dies ist für ein gleichmäßiges Produktionsergebnis unbedingt zu vermeiden. Je nach Anwendungsbereich und Anbieter ist eine breite Auswahl an Aufgabesystemen kommerziell erhältlich. Einige Aufgabesysteme sind beispielhaft in Abb. 2.3 nach [Scholl, 2006] dargestellt:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

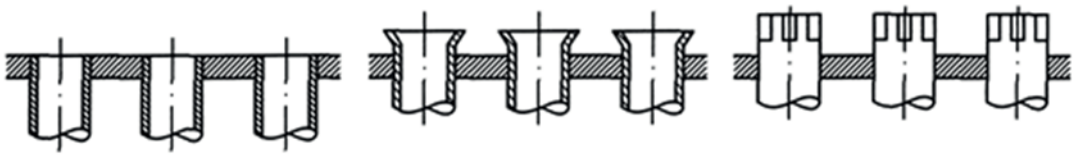

Abb. 2.3: Bauformen für Flüssigkeitsaufgaben bei Fallfilmverdampfern [Scholl, 2006]

Wird der Fallfilmverdampfer in einem Kolonnensumpf als Dampferzeuger genutzt, so sollte beim Design bereits geprüft werden, ob dieser mit getrenntem oder gemeinsamem Sumpf ausgeführt wird. Die beiden Varianten sind in Abb. 2.4 dargestellt und bieten unterschiedliche Vor- und Nachteile.

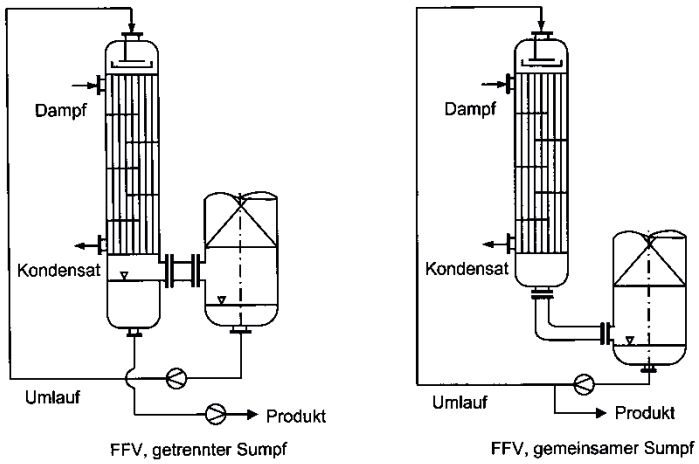

Abb. 2.4: Fallfilmverdampfer mit getrenntem und gemeinsamem Sumpf [Scholl, 2006]

Im getrennten Sumpf kann die Abtrennung von Stoffströmen oder die Bereitstellung von Dampf aus weitsiedenden Gemischen bei einer geringeren Temperatur erfolgen. Dies wird unter anderem genutzt, um die Heizdampftemperatur zu verringern und so ggf. auf vorhandene Wärmeströme zugreifen zu können (Wärmeintegration). Weiterhin liegt die Temperatur des aus dem Verdampfer ablaufenden Stromes im getrennten Sumpf deutlich unterhalb derer, die sich im Falle des gemeinsamen Sumpfes einstellen würde. Dies kann gerade bei temperaturempfindlichen Stoffen einen großen Vorteil für die Produktqualität und Ausbeute bedeuten, da so die thermische Belastung reduziert wird.

Nachteilig bei der Umsetzung mit getrenntem Sumpf ist vor allem der erhöhte apparative Aufwand. Hierbei ist besonders auf die Notwendigkeit einer weiteren Pumpe hinzuweisen. Daher ergibt sich für diese Bauweise ein erhöhter Kostenbedarf, dessen Notwendigkeit bereits bei der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Anlagenplanung überprüft werden sollte. Dazu müssen die Vorteile der thermischen Schonung gegen die erhöhten Investitionen abgewogen werden.

Bei thermisch sehr sensiblen Produkten kann die Verfahrensweise des einmaligen Durchlaufs gewählt werden. Hierbei gibt es keinen Umlaufstrom, das Produkt wird lediglich aufgegeben, passiert den Fallfilmverdampfer einmal und verlässt ihn dann wieder. Hierbei muss allerdings sichergestellt sein, dass immer ausreichend Produkt vorliegt, um eine Mindestberieselungsdichte nicht zu unterschreiten. Daher wird diese Methode beispielsweise in der Milchindustrie eingesetzt [Wiegand, 1971].

2.2.3. Mehrstufenanlagen

Fallfilmverdampfer als Apparate eignen sich zur Umsetzung von Energieintegrationsvorhaben sehr gut, da sie bereits vorhandenen Dampf aus anderen Prozessschritten als Heizmedium nutzen können. Beispielhaft sei hier die Zuckerindustrie genannt. Hier werden Fallfilmverdampfer in Reihe geschaltet, siehe Abb. 2.5, wobei der entstehende Brüdendampf, zum Teil mit mechanischer oder thermischer Brüdenverdichtung, als Heizmedium der nächsten Stufe genutzt wird [Lehnberger, 2002]. Hierbei werden deutliche Einsparungen an Frischdampf und Kühlmedium möglich.

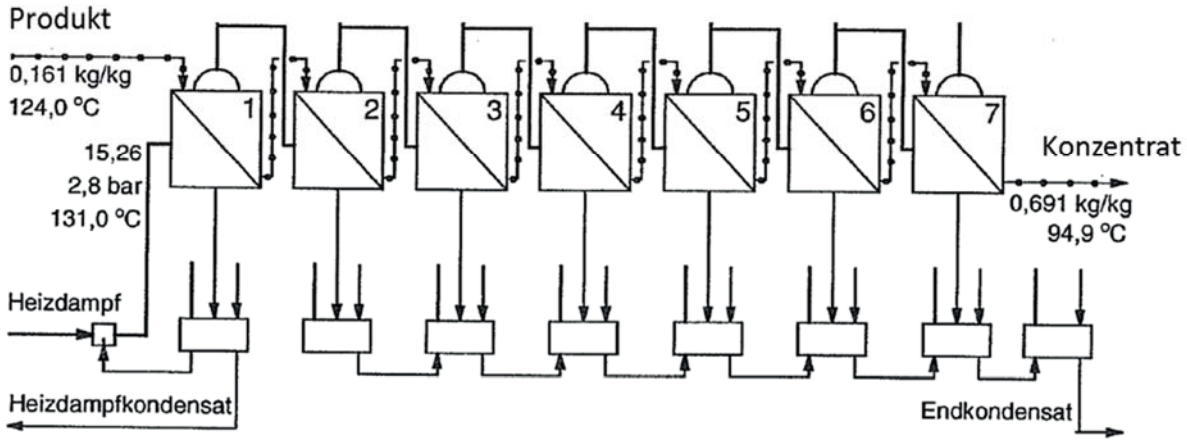

Abb. 2.5: Reihenschaltung von Verdampferstufen nach [Lehnberger, 2002]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2.4 Fouling und Belagbildung

Fouling stellt auch für Fallfilmverdampfer ein mögliches Problem dar. Fouling bezeichnet jede ungewollte Ablagerung an einer Oberfläche. Bei Fallfilmverdampfern kann Fouling in den Verdampferrohren auftreten, wenn durch das Ausdampfen des Leichtsieders die Sättigungskonzentration überschritten wird. Hierbei handelt es sich meist um Kristallisationsfouling. Dies kann zum Beispiel beim Auskristallisieren in der Zuckerindustrie auftreten.

Ein weiterer Anwendungsfall für Fallfilmverdampfer, bei dem es häufig zu Fouling kommt, ist das Aufkonzentrieren von Abfallströmen aus Lackieranlagen oder ähnlichen Prozessen. Hierbei werden verbleibende Wertkomponenten wie beispielsweise Lösemittel recycelt. Jedoch sind Fallfilmverdampfer nur bis zu gewissen Salz- und Feststoffkonzentrationen einsetzbar, zur weiteren Behandlung werden üblicherweise im folgenden Prozessschritt Zwangsumlaufentspannungsverdampfer oder Dünnschichtverdampfer genutzt [Scholl, 2006].

Gerade bei organischen Stoffen kann durch thermische Schädigung auch eine Veränderung der Struktur erfolgen, beispielsweise können Proteine denaturieren. Durch die veränderte Struktur fallen diese Stoffe aus und bilden ebenfalls Beläge auf Oberflächen. Alle diese Beläge (Kristalle, Biofouling etc.) verschlechtern den Wärmeübergang und können beim Ablösen die Flüssigphase verunreinigen. Dies kann zum Beispiel in der Lebensmittelindustrie zu Qualitätsproblemen führen. Daher ist ein abgestimmter Reinigungsplan für alle Anlagen unerlässlich. Weiterhin kann es sinnvoll sein, das einzudampfende Produkt vorzubehandeln um Foulingneigung zu vermindern. Im Lebensmittelbereich ist dies zum Beispiel durch eine vorherige gezielte thermische Belastung von Stoffen möglich [Müller-Steinhagen, 1993].

2.2.5 Auslegung von Fallfilmverdampfern

Auslegung und Dimensionierung von Fallfilmverdampfern geschehen heutzutage meist mit Designprogrammen wie beispielsweise Aspen Shell & Tube oder HTRI IST (Incremental shell and tube). Hierbei ist die Verfahrensaufgabe vorgegeben, die der Apparat erfüllen muss. Dies kann die Bereitstellung eines gewissen Dampfstroms sein, die definierte Konzentration eines Stoffes in einer der ablaufenden Phasen oder der Eintrag eines bestimmten Wärmestroms in den Produktstrom. Weitere Randbedingungen können die Beheizungsart (kondensierender Dampf, ohmsche Beheizung oder einphasige Ölbeheizung), maximale Produkttemperatur, maximale Konzentration einer Komponente, minimale

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Berieselungsdichte und ähnliche sein. Aufbauend auf diesen Vorgaben werden dann die Rohrlänge, der Innendurchmesser und die Rohranzahl ermittelt. Hierbei sind auch mehrere Eindampfstufen möglich, um das gewünschte Endprodukt zu erhalten, sollte eine einstufige Ausführung nicht alle Vorgaben gleichzeitig erfüllen können. Damit ist dann eine Abschätzung des benötigten Massenstroms an Heizmedium, sowie, wenn benötigt, der Kühlwasserstrom zur Brüdenkondensation, möglich. Mit Rohranzahl und Rohrdurchmesser kann auf das Apparatevolumen geschlossen werden, die Massenströme ermöglichen die Auswahl der benötigten Pumpen, sowie, wenn benötigt, der Kondensatorgröße. Besonderen Wert sollte hierbei auf die Dimensionierung des Brüdenstutzens sowie des Phasentrennraumes gelegt werden. Eine falsche, zu kleine, Dimensionierung kann zu einer unvollständigen Phasentrennung führen. Hierbei können Flüssigkeitstropfen mit in den Brüdenstrom gerissen werden oder Dampfblasen in den Sumpf gelangen. Beides verringert den Wirkungsgrad des Apparates und kann ggf. auch zu Wertverlust im Produkt führen.

Die wärmetechnische Auslegung erfolgt meist über Gleichungen zum Wärmeübergang. Hierbei gibt der VDI-Wärmeatlas eine Richtlinie zur Auslegung vor [VDI, 2006]. Die dort verwendeten Gleichungen stellen das Resultat verschiedener Experimente dar. Allerdings konnte Arndt zeigen, dass für höhere Viskositätsbereiche diese Gleichungen den Wärmeübergang nur unzureichend beschreiben [Arndt, 2011]. Weiterhin zeigen Vergleiche zwischen den Programmen und dem VDI-Wärmeatlas, dass die kommerziell erhältlichen Auslegungsprogramme ebenfalls angepasste Gleichungssysteme beinhalten. Auch verfügen Apparatehersteller, die sich auf bestimmte Produktgruppen, wie beispielsweise der Zuckerindustrie, spezialisiert haben, über interne Gleichungssysteme, die für diese Produkte angepasst sind und auf Erfahrungen und eigenen Untersuchungen beruhen.

2.3 Beitrag dieser Arbeit

Die Fallfilmverdampfung ist eine etablierte apparative Möglichkeit zur thermischen Stofftrennung. Ionische Flüssigkeiten stellen eine neue Stoffgruppe dar, für die bisher nur wenige Erfahrungen in großtechnischen apparativen Anwendungen veröffentlicht sind. Allerdings hängt die Anwendbarkeit von IL am Markt und vor allem in großtechnischen Anwendungen gerade auch vom Preis ab. Hierbei kann der Anteil an den Produktionskosten, der von der IL verursacht wird, als Preisäquivalent dienen. Darin gehen sowohl der Einkaufspreis als auch die Kosten für das

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Recycling der IL ein, um sie lange im Produktionsprozess einsetzen zu können.

Diese beiden Kostenanteile können durch den Einsatz von Fallfilmverdampfern sowohl in der Herstellung als auch im Recycling von IL gesenkt werden. Hierzu ist eine Datenbasis notwendig, auf Grund derer der apparative Aufwand für Fallfilmverdampfung mit anderen apparativen Lösungen verglichen werden kann. Diese Datenbasis soll mit dieser Arbeit begonnen werden, indem erzielbare Restwassergehalte für verschiedene Entwässerungsszenarien experimentell ermittelt und zu empirischen Formeln verdichtet werden.

Hiermit kann dann ein großtechnischer Prozess ausgelegt und dimensioniert, sowie die Kosten kalkuliert werden. So soll die Akzeptanz für IL am Markt erhöht und diese Stoffklasse als mögliche Alternative für Prozesse besser kalkulierbar gemacht werden. Es konnte in vielen Laborexperimenten gezeigt werden, dass IL als Prozessfluide den etablierten Chemikalien mindestens ebenbürtig sind. Da jedoch bisher wenig über das Scale-up veröffentlicht wurde, lag hier eines der Haupthemmnisse, IL nicht nur im Labor einzusetzen. Diese Arbeit soll dazu beitragen, dies zu ändern.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3. Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Apparate und Methoden beschrieben, die eingesetzt wurden, um sich der in Kapitel 2.3 erörterten Fragestellungen mittels Experimenten und mathematischer Methoden wissenschaftlich zu nähern und die Grundlage für eine Datenbasis zur Auslegung von Fallfilmverdampfern zum Einsatz mit Ionischen Flüssigkeiten zu legen.

Hierzu wurden mehrere Anlagen benutzt, die zum Teil für die vorliegende Arbeit modifiziert oder neu gebaut wurden. Zu erster Kategorie gehört der in Kapitel 3.1. beschriebene Fallfilmverdampfer. Dieser war bereits vorhanden und wurde entsprechend den Erfordernissen angepasst.

Die Siedeblasenapparatur, in Kapitel 3.2. näher betrachtet, wurde für diese Arbeit neu aufgebaut, mit Sensoren versehen und betrieben.

Da das Ziel der Arbeit das Aufzeigen der Anwendungsmöglichkeiten der Fallfilmverdampfung bei IL-Systemen ist, war ein Fallfilmverdampfer notwendig. Die Siedeblase wurde benutzt, um den Vergleich von Laborergebnissen, diese werden meist in der Größenordnung der Siedeblase erstellt, und dem industrienahen Fallfilmverdampfer zu ermöglichen. Hiermit ist es möglich, Abschätzungen zum „Scale-up" zu treffen und mögliche auftretende Differenzen zwischen den Apparaten festzustellen.

Die für diese Arbeit verwendeten IL sind in Kapitel 3.3. beschrieben. Sie wurden auf Grund ihrer vergleichsweise weiten Verbreitung und kommerziellen Erhältlichkeit ausgewählt und bilden natürlich keineswegs die Stoffklasse vollständig ab, wurden jedoch als Anfang für sinnvoll erachtet, da so die gewonnenen Daten bereits für viele Anwendungen direkt genutzt werden können.

3.1. Fallfilmverdampfer

Die Versuche zur vorliegenden Arbeit wurden in einem Einrohr Metall Fallfilmverdampfer durchgeführt. Ein Fließbild der Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Auf der Produktseite werden Brüden und Flüssigkeit im Gleichstrom geführt, die Anlage besitzt einen gemeinsamen Sumpf (vergleiche Kapitel 2.2.2). Das Verdampferrohr V1 besteht aus Edelstahl (1.4301) und hat die Dimensionen d_a x s x l = 32 x 3 x 2770 mm. Die Beheizung erfolgt mit Sattdampf aus dem Dampfnetz des Instituts. Der Dampf kann mittels eines Regelventils auf definierte Drücke heruntergespannt werden, um so verschiedene Kondensations-temperaturen einstellen zu können. Der Heizdampf tritt dabei oben in den

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Mantelraum ein und durchströmt diesen komplett. Der Dampfstrom stellt sich selbständig und konstant auf Grund des vorgegebenen Druckes ein. Der einzige Zufluss in den Mantelraum ist der Sattdampf, der einzige Abfluss daraus ist das Heizdampfkondensat. Der Kondensatstrom aus Heizdampf wird je nach Kondensationsort getrennt aufgefangen. Zur Bilanzierung wird lediglich der wirksame Heizdampf herangezogen. Dieser kondensiert an der Außenseite des Innenrohres und führt so Energie in Form von Kondensationswärme an das Rohr ab. Diese Energie durchtritt das Rohr mittels Wärmeleitung und erwärmt dann den innen ablaufenden Film. Der Heizdampf wird aber zusätzlich zur Vorwärmung des Umlaufstromes genutzt und ein Teil kondensiert an der Innenseite des Außenrohres und erwärmt so lediglich die Umgebung. Diese Ströme werden bilanziell nicht erfasst und verworfen. Zusätzlich zur Vorwärmung des Umlaufstromes mit Heizdampf ist eine elektrische Begleitheizung (Horst GmbH, Lorsch) verbaut, mit der sich die Zulauftemperatur feiner einstellen lässt als mit Heizdampf.

Die Messung des Heizkondensatstromes erfolgte intervallweise, da auf Grund des Überdrucks auf der Heizseite eine sequentielle Ausschleusung über mehrere Behälter (B2, B3) notwendig ist, um einen konstanten Druck im Mantelraum aufrechtzuhalten. Ein Absinken des Druckes würde eine Absenkung der Heizdampftemperatur nach sich ziehen. Daher wurde das Heizdampfkondensat alle 15 Minuten ausgeschleust und die Masse gravimetrisch erfasst. Daraus kann dann, integral für dieses Zeitintervall, der Massenstrom errechnet werden.

Der Umlaufstrom wird durch eine Zahnradpumpe P1 (Verdergear, Verder Deutschland GmbH, Haan) erzeugt, welche mittels eines durch das Prozessleitsystem gesteuerten Frequenzumrichter auf einen Zielwert des Umlaufstromes geregelt ist. Der Umlaufstrom sowie die Dichte und Viskosität werden online mittels eines Durchflussmessers D1 (Endress & Hauser, Promass I, Endress Hauser Messtechnik GmbH + Co KG, Weil am Rhein) gemessen und an das Prozessleitsystem weitergegeben. Der Druck auf der Prozessseite wird durch eine Vakuumpumpe P2 (CVC 2000, Vacuubrand GmbH + Co KG, Wertheim) auf den eingestellten Zieldruck geregelt. Hierbei ist zu bemerken, dass der Druck an der Vakuumpumpe immer unter dem Druck liegt, der in der Anlage gemessen wird. Da aber für die Gleichgewichtseinstellung der Anlagendruck entscheidend ist, wird letzterer verwendet.

Das Befüllen der Anlage ist über eine Feedpumpe P3 (Gamma L, ProMinent Dosiertechnik GmbH, Heidelberg) realisiert, welche aus dem Feedbehälter B6 in die Anlage fördert. Diese kann in der Pumpfrequenz

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

und im Hub variiert werden, um so verschiedene Durchflüsse zu ermöglichen. Die Pumpe wurde ebenfalls zum kontinuierlichen Befüllen der Anlage in den entsprechenden Versuchen genutzt. Der Zulauf kann mittels Ventil V2 verschlossen werden, um Leckagen zu minimieren. Der Sumpfbehälter B5 ist mittels zweier Ventile, hier zusammengefasst als V3, mit der Anlage verbunden. Das erste ist ein Stellventil, mit dem der Durchfluss geregelt werden kann, das zweite ist ein Absperrventil. Diese Anordnung ermöglicht es, im Vorfeld einen bestimmten Durchlauf einzustellen und diesen dann mittels des Absperrventils zu öffnen oder zu schließen ohne den Massenstrom zu verändern. So können reproduzierbare Sumpfmassenströme für Wiederholungsversuche sichergestellt werden.

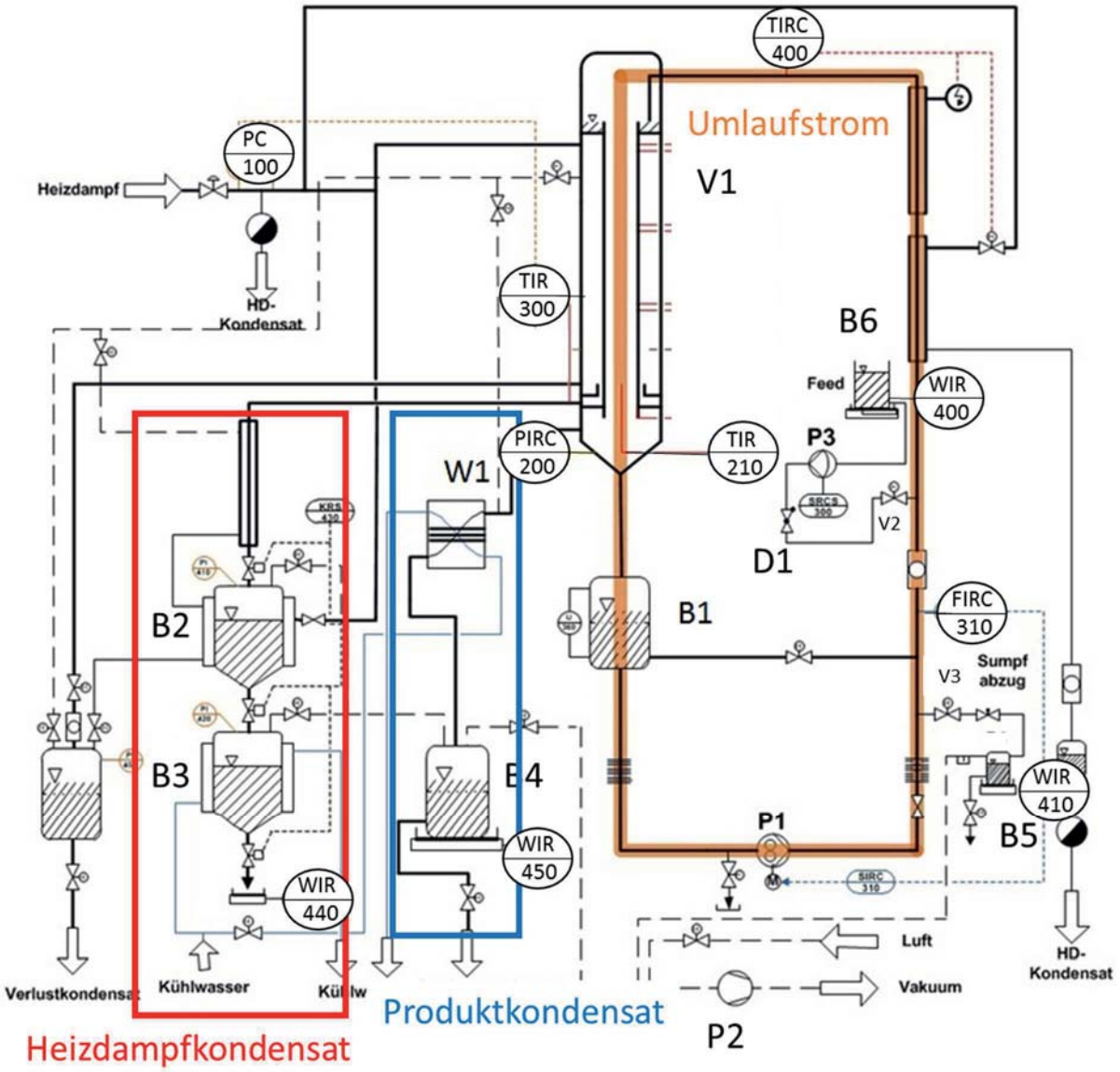

Abb. 3.1: Fließbild der Versuchsanlage

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Messdaten, beispielsweise Drücke, Temperaturen, Durchflüsse, werden in das Prozessleitsystem Labvision (HiTec Zang GmbH, Aachen) übertragen. Hier werden alle Messdaten angezeigt und zur weiteren Verwendung gespeichert.

Die folgenden Messdaten wurden aufgenommen und ausgewertet:

- Temperaturen
  - Zulauftemperatur TIRC 400
  - Temperatur im Durchflussmesser FIRC 310
  - Temperatur des ablaufenden Filmes TIR 210
  - Temperatur des Heizdampfes TIR 300
- Drücke
  - Heizdampfdruck PC 100
  - Prozessdruck PIRC 200
  - Druck an der Vakuumpumpe Display
- Durchflüsse
  - Umlaufstrom FIRC 310
  - Feed WIR 400
  - Sumpfabzug WIR 410
  - Heizdampfkondensat WIR 440
  - Produktkondensat WIR 450
- Stoffdaten des Gemisches
  - Dichte
  - Viskosität
  - Wassergehalt

Alle Temperaturen werden mittels in situ kalibrierten Thermoelementen der Typen K und J bestimmt.

Die Drücke werden durch Drucksensoren der Firma Endress & Hauser, Cerebar S (Endress & Hauser Messtechnik GmbH + Co KG, Weil am Rhein) gemessen.

Der Umlaufstrom wird mit einen Coriolis Durchflussmessers (Promass I, Endress & Hauser Messtechnik GmbH + Co KG, Weil am Rhein) kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Im Durchflussmesser konnten zusätzlich die Dichte und Viskosität sowie die Temperatur des Umlaufstromes gemessen werden.

Die Massenströme für Feed, Sumpfabzug und Kondensate werden gravimetrisch ermittelt (Sartorius 34EDE-P, Sartorius AG, Göttingen).

Der Wassergehalt in den aus der Anlage genommenen Proben kann offline durch coulometrische Karl-Fischer-Titration bestimmt werden (C30 mit

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Stromboli Ofen und Probenwechsler, Mettler Toledo GmbH, Gießen). Hierbei wird für jede Probe eine Dreifachbestimmung vorgenommen und das Ergebnis gemittelt. Die Proben werden aus der Anlage entnommen und in luftdicht verschlossenen Gefäßen bis zur Probenvorbereitung gelagert. Durch die Notwendigkeit der Probenvorbereitung, die wie auch die Probennahme, nicht unter Schutzatmosphäre stattfinden kann, ist auf Grund der Hygroskopie eine leichte Erhöhung des Wassergehaltes nicht ausgeschlossen. Um diesen Fehler zu minimieren, wurde die Kontaktzeit der Probe mit der Umgebung möglichst gering gehalten.

3.2. Siedeblase

Neben den Versuchen im Fallfilmverdampfer wurden zusätzlich Untersuchungen in einer Siedeblase durchgeführt, um die Gleichgewichtsdaten aus dem Fallfilmverdampfer zu validieren. Hierzu wurde ein Glaskolben als Vorlage verwendet, auf dem ein Durchflusskühler aufgesetzt war. An diesem befand sich ein Kolben, um das ausgedampfte und rekondensierte Wasser aufzufangen. Die Apparatur ist an eine Vakuumpumpe (CVC 2000, Vacuubrand GmbH + Co KG, Wertheim) angeschlossen, so dass der Systemdruck eingestellt werden kann. Die Temperatur der Vorlage im Kolben wurde mittels eines Typ K Thermoelements (TI 2) bestimmt. Das Ölbad wurde mittels des Thermoelements TI 1 auf die jeweilige Zieltemperatur geregelt. Die Zieltemperatur des Ölbades ergab sich aus der Temperatur, auf der die IL gehalten werden sollte. Diese Zieltemperatur wurde äquivalent zu den Temperaturstufen im Fallfilmverdampfer gewählt. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

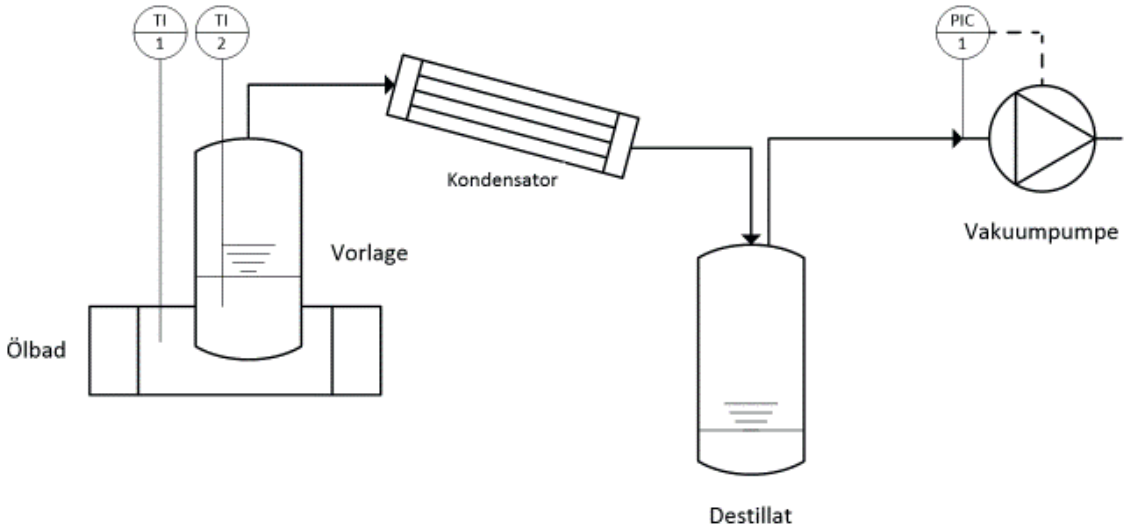

Abb. 3.2: Fließbild der Siebeblasenapparatur

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.3. Ionische Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Ionische Flüssigkeiten benutzt.

2–Methyl–2-hydroxiethylammonium Methylsulfonat, in dieser Arbeit als IL1 bezeichnet; 1–Ethyl–3–methylimidazolium Ethylsulfat, als IL2 bezeichnet; sowie 1-Ethyl–3–methylimidazolium Methylphosphonat, hier mit IL3 abgekürzt.

Die Strukturformeln der verwendeten IL sind in Abbildung 3.3 gegeben.

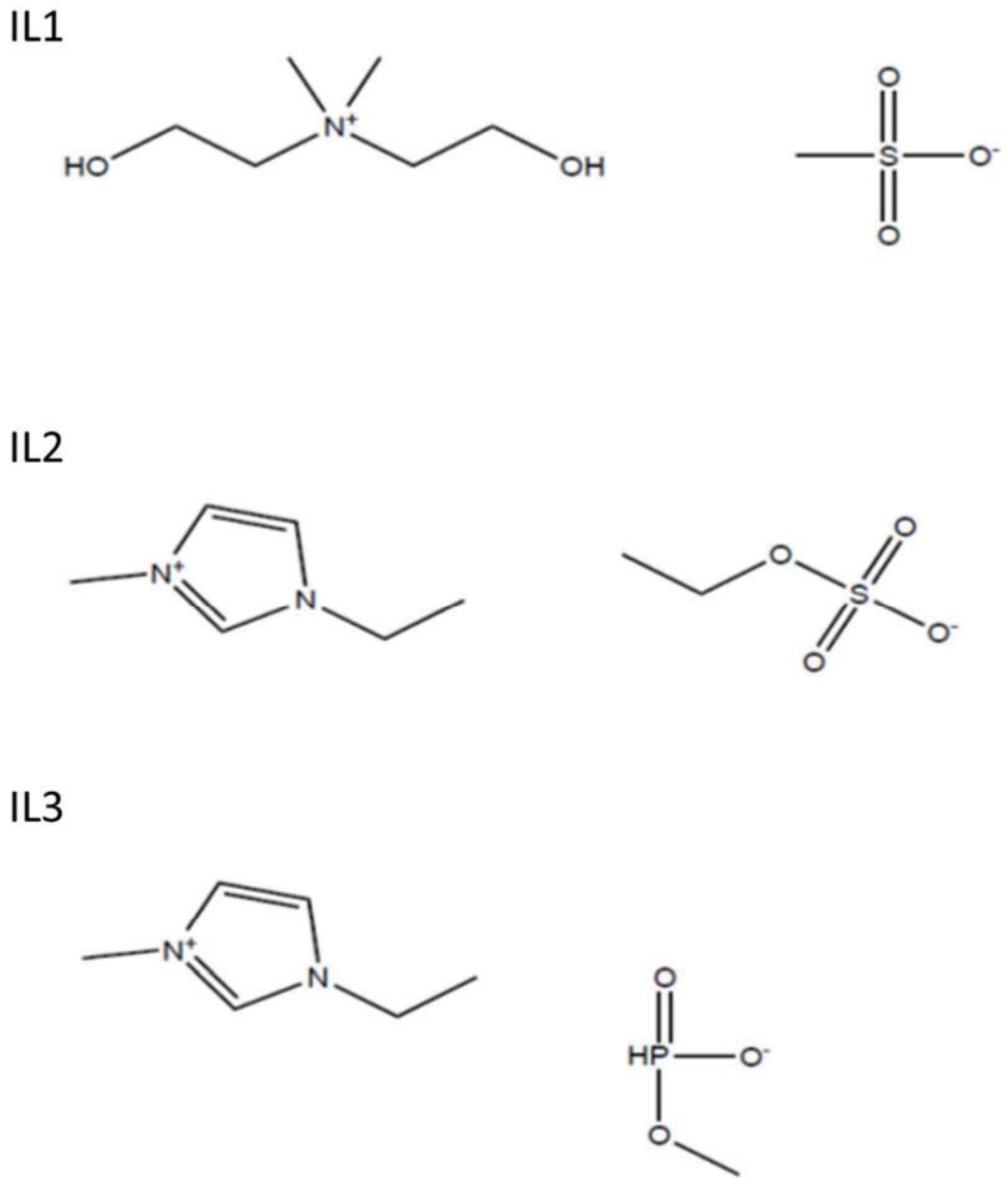

Abb. 3.3: Strukturformeln der verwendeten IL

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bei allen IL handelt es sich um kommerziell bei verschiedenen Herstellern erhältliche Produkte. Dabei wurde IL1 von Evonik (Evonik Industries AG, Essen) bezogen, IL2 und IL3 stammen von Solvent Innovation. Diese Firma ist mittlerweile von Merck (Merck KG aA, Darmstadt) übernommen worden.

Die Reinheiten der jeweiligen IL wurden herstellerseitig wie folgt angegeben:

- IL1 >95 %
- IL2 99 %
- IL3 98 %

Die IL wurden wie geliefert verwendet, eine vorherige Aufarbeitung oder Reinigung fand nicht statt.

Das als Modellverunreinigung verwendete Wasser wurde lokal durch eine Deionisationsanlage MidiRo (Veolia Environment AG, Paris) erzeugt und direkt verwendet.

3.4. Karl-Fischer Titration

Die Karl-Fischer Titration ist ein Verfahren, um den Wassergehalt einer Probe zu bestimmen. Hierbei wird das Wasser mittels einer chemischen Reaktion, in der Iod zu Iodid reduziert wird, elektrochemisch detektiert. Die ablaufende Reaktion der klassischen Karl-Fischer-Reaktion, welche von diesem 1935 vorgestellt wurde [Fischer, 1935], kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:

$$2\ H_2O + SO_2 + 2\ Py + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2\ HI + 2Py \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

Auf Grund der Tatsache, dass Pyridin gesundheitsschädlich ist und einen geringen Dampfdruck aufweist, werden heutzutage in kommerziell erhältlichen Titrationslösungen andere Reaktanden eingesetzt. Auch konnte der Reaktionsverlauf genauer dargestellt werden [Schöffski, 2000]. Die Reaktion verläuft in zwei Schritten, anders als von Karl Fischer angenommen, die durch folgende Gleichungen beschrieben werden können:

$$SO_2 + MeOH + B \rightleftarrows MeSO_3^- + HB^+ \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

$$MeSo_3^- + H_2O + I_2 + 2B \rightarrow MeSO_4^- + 2HB^+ + 2\ I^- \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

Hierbei stellt “B” eine Base da, die das Pyridin ersetzt. Je nach Anwendungsgebiet stehen derzeit unterschiedliche Titrationslösungen zur

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Verfügung. Für die Analytik wird hier „Hydranal®-Coulomat" verwendet (34739 Fluka, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen).

Ursprünglich wurde der Endpunkt der Titration durch den Farbumschlag von gelb zu braun bestimmt. Dieser resultiert aus dem Vorhandensein von molekularem Iod „I_2", das nach der Abreaktion des Wassers nicht mehr zum Iodid reduziert wird und für eine intensive Färbung der Lösung sorgt.

Da diese Methode jedoch nur bei hellen oder durchsichtigen Testfluiden anwendbar ist, wurde von einer optischen auf eine elektrische Endpunkterkennung gewechselt. Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, dass das Potenzial der Testlösung sich verändert, wenn gleichzeitig Iod und Iodid vorliegen. Diese Veränderung kann über eine Spannungsmessung leicht und reproduzierbar detektiert werden. Damit können auch farbintensive und undurchsichtige Proben titriert werden. Diese Methode findet heute in allen automatischen Titratoren Verwendung.

Es ist auch möglich, den Wassergehalt von Proben zu bestimmen, ohne diese in direkten Kontakt mit der Messlösung zu bringen. Hierzu wird die Probe in einem Ofen erhitzt und gleichzeitig von wasserfrei getrockneter Luft umströmt. Dieser Luftstrom wird mit dem aus der Probe ausdampfenden Wasser beladen und wird dann durch die Titrationslösung geleitet. Hier geht das Wasser aus dem Luftstrom in die Lösung über und wird titriert. Da das ausdampfende Wasser über der Probe permanent abgezogen wird, kann hier ein Gleichgewicht nicht erreicht werden, daher kann alles verdampfbare Wasser aus der Probe analytisch erfasst werden.

Für die apparative Umsetzung gibt es zwei Varianten, die volumetrische und die coulometrische. Beide sind als kommerziell einsetzbare Geräte erhältlich, die den Wassergehalt einer Probe selbständig und spezifisch analysieren können.

Im vorliegenden Fall wurde ein Coulometer der Bauart „Coulomat C30" mit angeschlossenem Ofen und Probenwechsler (C30 mit Stromboli, Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) verwendet, welches in der folgenden Abbildung 3.4 dargestellt ist. Das verwendete Gerät erlaubt durch den Ofen eine Wassergehaltsbestimmung der IL ohne die Messlösung mit der Probe zu verunreinigen. Diese Variante wird hier verwendet, da ein direktes Einspritzen der Probe in die Messlösung bei einigen IL zu unerwünschten Nebenreaktionen führt, die die Messlösung unbrauchbar machen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

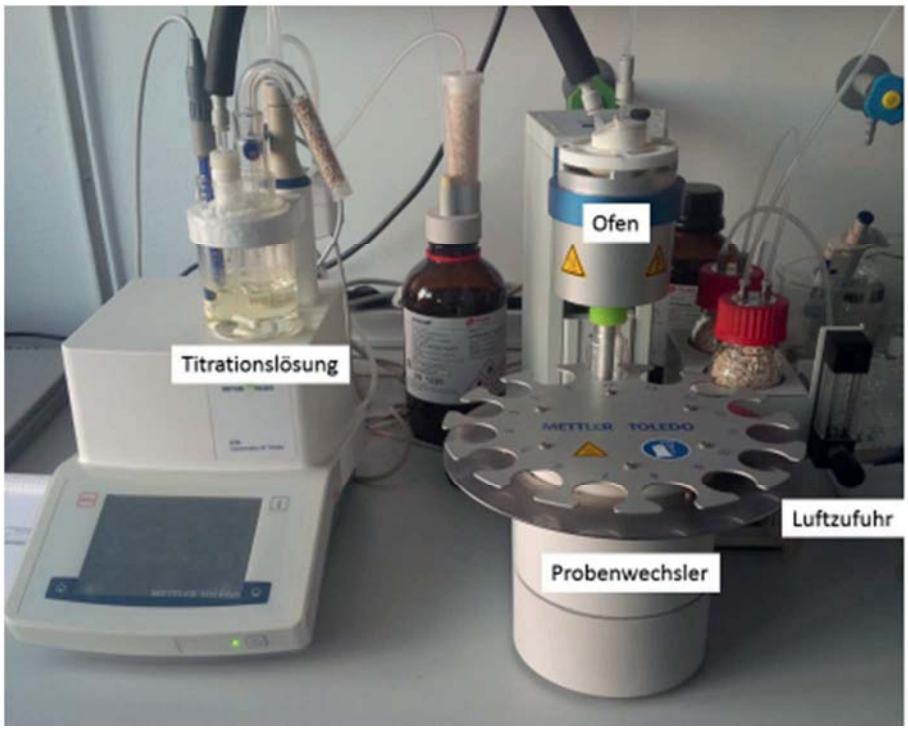

Abb. 3.4: Karl-Fischer-Titrator mit Ofen und Probenwechsler

3.5. Versuchsdurchführung im Fallfilmverdampfer

3.5.1. Batchversuche

Zur Ermittlung der Stoffdaten im Gleichgewicht bei verschiedenen Drücken und Temperaturen wurden Batchversuche durchgeführt. Hierzu wurde die Anlage mit einem Gemisch der jeweiligen IL und Wasser befüllt. Hierbei wurde der Wassergehalt so gewählt, dass er über dem ersten Gleichgewichtswassergehalt lag. So konnte sichergestellt werden, dass die gemessenen Werte auch das Gleichgewicht darstellen. Als Kontrolle wurde darauf geachtet, dass bis zur Einstellung des ersten Gleichgewichtspunktes bereits eine messbare Masse an Kondensat auf der Produktseite gemessen wurde.

Nach dem Befüllen mit ca. 3 Litern Lösung wurde das Gemisch in der Anlage umgepumpt und der Umlaufstrom auf 150 $L*h^{-1}$ eingestellt. Der vergleichsweise hohe Umlaufstrom wurde gewählt, um eine vollständige Benetzung sicherzustellen. Da Versuche zur Mindestberieselungsdichte nicht Teil dieser Arbeit sind, wurde ein sehr hoher Umlaufstrom gewählt, bei dem auf Grund von optischen Beobachtungen des Filmablaufs von einer dauerhaft vollständigen Benetzung des Rohres ausgegangen werden kann. Ein Filmaufriss auf Grund zu geringer Benetzung kann das

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Verdampfungsverhalten stark beeinflussen [Siebeneck et al., 2015], daher wurde dieser Einflussfaktor durch einen hohen Massenstrom vermieden.

Durch den Umlauf fand eine Anwärmung des Gemisches statt. Im warmen Zustand sinkt die Viskosität, so dass das Umpumpen erleichtert wird und die Lösung danach als homogen betrachtet werden kann. Es wurde eine Probe zur Wassergehaltsbestimmung entnommen. Danach wurde der Druck langsam auf den Versuchsdruck abgesenkt. Es wurden Versuche für Drücke von 200, 150, 100 und 50 mbar durchgeführt. Die Druckabsenkung musste langsam erfolgen um eine schlagartige Verdampfung, ein sogenanntes „flashen", des Wasseranteils zu verhindern, in einem solchen Fall könnte auch IL in dem Dampfstrom mitgerissen werden, die dann den Massenstrom des aufgefangenen Kondensates verfälscht.

Der Druck wurde für die jeweilige Versuchsreihe konstant eingestellt und die Temperatur über den Verlauf des Experimentes jeweils um 5 K erhöht sobald das Gleichgewicht sicher erreicht war. Das Gleichgewicht wurde als erreicht betrachtet, wenn sich über einen Zeitraum von 45 Minuten, was drei Zyklen beim Heizkondensat entspricht, keine Änderung der Produktkondensatmasse zeigte. Hierbei wurde berücksichtigt, dass ausgedampftes Wasser eine gewisse Zeit benötigt, um den Kondensatbehälter zu erreichen. Wenn kein weiteres Wasser aus dem Gemisch ausdampft, liegt das Gleichgewicht für diese Parameterkombination (Temperatur, Druck, IL) vor. Eine längere Betriebszeit würde keine Verringerung des Wassergehaltes in der Mischung ergeben, da der Gleichgewichtswassergehalt in diesem System nicht unterschritten werden kann. Niedrigere Wassergehalte können erreicht werden, in dem ein Strippgas (zum Beispiel Stickstoff) durch den Verdampfer geführt wird. Dieses Verfahren wurde hier jedoch noch nicht verwendet, um grundlegend das Eindampfverfahren auf Tauglichkeit zu testen. Nachdem die Gleichgewichtseinstellung festgestellt wurde, konnte die Temperatur um 5 K erhöht und der nächste Gleichgewichtspunkt ermittelt werden. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da eine Erhöhung der Temperatur apparativ einfach und genau realisiert werden kann und der Wassergehalt mit steigender Temperatur abnimmt. So können viele Gleichgewichtsdaten gesammelt werden, ohne durch ein Nachfüllen von Wasser in das System einzugreifen. Weiterhin kann angenommen werden, dass der Gleichgewichtswassergehalt sich durch die moderate Temperaturänderung nicht zu stark ändert, somit muss lediglich eine geringe Masse Wasser pro Versuchsstufe ausgedampft werden, das neue Gleichgewicht stellt sich relativ schnell ein. Daher ist diese Vorgehensweise aus zeitlicher und energetischer Sicht sinnvoll.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Der Wassergehalt für die einzelnen Gleichgewichtsstufen wurde sequenziell bestimmt. Eine online Messung war nicht möglich, da für eine Probenahme der Druck in der Anlage auf Umgebungsdruck angehoben werden muss, da keine Druckschleuse für den Produktaustrag vorhanden war. Daher wurde zur Ermittlung der Wassergehalte eine Kombination aus Messungen und Rechnung gewählt. Der Wassergehalt am Anfang und Ende des Versuchstages wurde mittels Karl-Fischer Titration bestimmt. Diese Wassergehalte konnten anschließend zusammen mit den jeweils ausgedampften Wassermassen bei den Gleichgewichten in lokale Wassergehalte für jede Gleichgewichtsstufe umgerechnet werden. Dies ermöglichte eine genaue, reproduzierbare und einfache Methode der Bestimmung von Gleichgewichtswassergehalten. Die rechnerische Variante wurde anfangs durch Probennahme und Titration überprüft.

Die Versuche wurden für drei verschiedene IL durchgeführt. Die Drücke wurden je nach IL von 50 bis 200 mbar abs in 50 mbar-Schritten variiert. Versuche bei 200 mbar wurden nicht für alle IL durchgeführt, da eine Gleichgewichtseinstellung hierbei mehrere Stunden dauerte und somit eine Ermittlung von Gleichgewichtsdaten in diesem Rahmen energetisch und zeitlich als zu aufwändig angesehen wurde. Ein automatisierter Betrieb über Nacht hätte dies ermöglicht, war aber nicht vorgesehen. Die entsprechenden Versuche wurden allerdings im kleineren Maßstab der Siedeblase durchgeführt (siehe Kapitel 3.6).

3.5.2. Kontinuierliche Versuche

Nach den Batchversuchen zur Ermittlung der Gleichgewichts-Wassergehalte wurden Untersuchungen zur kontinuierlichen Entwässerung durchgeführt. Ziel war es zu zeigen, dass eine großtechnische kontinuierliche Entwässerung mittels Fallfilmverdampfung möglich ist. Daher wurde nun ein kontinuierlicher Feedstrom in die Anlage geführt sowie ein darauf abgestimmter Sumpfabzugsstrom entnommen. Der Sumpfstrom war so eingestellt, dass in der Anlage ein konstanter Füllstand vorlag. Die Versuchsvorbereitungen waren analog zu den Batchversuchen. Die Anlage wurde befüllt und die darin befindliche IL bis zum Gleichgewicht entwässert. Die Füllung ist notwendig, um einen konstanten Umlaufstrom sicherzustellen. Auf Grund der Anlagenkonfiguration kann die Verfahrensweise des einmaligen Durchlaufs nicht betrachtet werden. Nach dem Erreichen eines stationären Zustandes wurde eine Probe entnommen. Anschließend wurde der Feed mittels der Pumpe gestartet und gleichzeitig der Sumpfabzug geöffnet. Ab diesem

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zeitpunkt erfolgt eine kontinuierliche Entwässerung. Über den Feed wird kontinuierlich IL-Wasser-Gemisch in die Anlage geführt. Gleichzeitig wird über den Sumpfabzug ein Teil des Umlaufstromes abgezogen und in den Sumpfbehälter geleitet. So kann eine Industrieanlage zur kontinuierlichen Entwässerung abgebildet werden. Nachdem der Feedbehälter geleert ist wird die Feedpumpe abgestellt und der Sumpfabzug ebenfalls geschlossen. Der Umlaufstrom wird konstant gehalten und solange entwässert, bis wieder ein stationärer Zustand erreicht ist. Danach wird jeweils aus dem Sumpfbehälter und dem entwässerten Umlaufstrom eine Probe zur Wassergehaltsbestimmung genommen.

Durch diese Versuchsdurchführung kann verglichen werden, ob der Wassergehalt während der kontinuierlichen Entwässerung, repräsentiert durch die Sumpfbehälterprobe, über dem Gleichgewichtswassergehalt, repräsentiert durch die Umlaufstromprobe, liegt. Ist der Wassergehalt im Sumpf höher als im Gleichgewicht, konnte nicht alles Wasser ausgedampft, das Gleichgewicht nicht erreicht werden. In diesem Fall liegen Limitationen vor. Diese können inter alia in einer begrenzten Verweilzeit, einer zu geringen Wärmestromdichte oder einer zu hohen lokalen Dampfbelastung im Verdampferrohr begründet sein.

Der Feedstrom als wichtiger Parameter wurde zwischen 0 und 4 kg * h^{-1} variiert. Weiterhin wurden Wassergehalte des Feeds zwischen 0,1 und $1\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}}$ untersucht. Da der Feedbehälter keine ausreichende Kapazität für Versuche mit hohem Feedmassenstrom aufwies, wurde in den Versuchen zur Ermittlung der maximalen Abdampfrate reines Wasser genutzt, da nur so ein ausreichender Wassereintrag realisiert werden konnte. Die Versuche müssen eine gewisse Mindestlaufzeit aufweisen, um eine belastbare Datengrundlage zu erhalten. Ist die Laufzeit zu kurz, können Veränderungen im Destillatmassenstrom nicht korrekt erfasst werden. Weiterhin ist eine sichere Ermittlung des sich einstellenden Wassergehaltes im Konti-Betrieb nicht möglich. Dies verhindert eine Übertragung der Daten für das Design großtechnischer Anlagen im Konti-Betrieb, wenn die Versuchszeit nicht ausreichend lang gewählt ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.6 Versuche in der Siedeblase

Neben den Versuchen im Fallfilmverdampfer wurden Versuchsreihen in der Siedeblase durchgeführt. Hier können im kleineren Maßstab ebenfalls Gleichgewichtsversuche durchgeführt werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse können mit den Daten aus den Fallfilmverdampfer-Experimenten verglichen werden.

Im Glaskolben wurde eine mit Wasser beladene Probe der IL vorgelegt und der Kolben mittels externer Ölbeheizung erwärmt. Hierbei wurde die flüssige IL auf dieselben Temperaturstufen erhitzt, die auch im Fallfilmverdampfer gemessen wurden. Die Probe wurde solange bei der jeweiligen Temperatur gehalten, bis weder eine Blasen- noch eine Kondensatbildung beobachtet wurde. Danach wurde noch eine Wartezeit von 30 Minuten eingehalten und anschließend eine Probe zur Wassergehaltsbestimmung entnommen. Diese Methode wurde für die verwendeten IL bei verschiedenen Drücken und Temperaturen analog zu den Versuchen im Fallfilmverdampfer durchgeführt. Die Wassergehaltsbestimmung erfolgte dabei ebenfalls analog zu den Proben aus dem Fallfilmverdampfer.

3.7 Wassergehaltsbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird eine coulometrische Karl-Fischer-Titration genutzt. Dazu werden sämtliche aus den Versuchsanlagen (Fallfilmverdampfer und Siedeblase) genommenen Proben mit der nachfolgend beschriebenen selbst erstellten Methode behandelt:

Alle Probenbehälter wurden vor der Messung mit aqua dest. gereinigt und danach im Trockenschrank bei 120 °C mindestens 12 Stunden getrocknet. Die Proben werden in ein Schraubdeckelglas gefüllt und von dort in die Probenbehälter für die Titration überführt. Hierbei wird die Probenmasse festgehalten. Die Probenmasse ist auf 0,2 g festgelegt, allerdings ist ein genaues Erreichen des Wertes nicht erforderlich, da der prozentuale Wassergehalt auf die eingewogene Masse bezogen ist. Die gewählte Masse stellt jedoch einen sinnvollen Kompromiss zwischen einer großen Probenmasse, welche den Messfehler bei der Einwaage prozentual verringert, und einer geringen Probenmasse, welche absolut weniger Wassermoleküle enthält, die titriert werden müssen, dar. Die Probenbehälter werden direkt nach der Einwaage mit Alufolie und einer Gummikappe verschlossen, um einen Kontakt mit der Umgebungsluft zu verhindern. Die vorbereiteten Gläser werden anschließend in den Probensampler des Gerätes gestellt. Die jeweils eingewogenen Massen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

werden in die Messsoftware eingebeben und die Messung gestartet. Jede Probe wird automatisch sequenziell in Ofen erhitzt, um das Wasser auszutreiben, und dieses dann titriert, um die Wassermasse zu ermitteln.

Zu jeder Messreihe wird eine „Luftprobe" mitvermessen. Dies bedeutet, dass ein Probengläschen mit Umgebungsluft gefüllt und als erstes titriert wird. Mit dieser kann der Wassergehalt in der Luft festgestellt werden. Diese Wassermasse befindet sich in jedem Probenglas über der eingewogenen flüssigen Probe und wird nach der Titration automatisch vom Messwert abgezogen, so dass der reale Wassergehalt der flüssigen Probe als Ergebnis ausgegeben wird. Damit kann der Einfluss unterschiedlicher Luftfeuchten auf die Messergebnisse berücksichtigt werden, da das Gläschen der Luftprobe gleichzeitig zur Einwaage der Proben ebenso mit Alufolie verschlossen werden und somit die Luftfeuchte in den Probengläschen widerspiegelt. Die Volumenänderung in den Probengläschen durch die Befüllung mit Probenflüssigkeit kann hierbei vernachlässig werden, da das Volumen innerhalb der Probengläschen sehr groß im Vergleich zum eingewogenen Flüssigkeitsmenge ist.

Von jeder aus den Anlagen genommenen Probe werden drei Titrationsproben erstellt. Somit findet eine dreifach Bestimmung statt. Dies dient dem Erkennen von Fehlern in der Probebehandlung. Weiterhin werden die jeweiligen Mittelwerte der drei Proben gebildet, welcher dann als der Wassergehalt der Probe betrachtet wird. Offensichtliche Messfehler oder inkonsistente Daten im Wassergehalt führten zu einer Wiederholung der Messung.

Für die Titration ist ein trockener Luftstrom notwendig. Der Luftstrom wird von einer Pumpe erzeugt. Die Luft wird dann durch wasserbindende Zeolithe (Molecular Sieve UOP, Type 3A, Sigma Aldrich, Steinheim) geleitet. Danach wird der Luftstrom durch das Probengläschen geleitet, sie nimmt das ausgedampfte Wasser auf und trägt es in die Titrationslösung ein. Damit kann das Wasser aus der Probe titriert werden, ohne die Titrationslösung mit IL zu kontaminieren.

Der Eintrag von Wasser durch diesen Luftstrom wurde vor Beginn jeder Messung automatisch durch das Gerät überprüft und hatte keinen Einfluss auf das Messergebnis, da er bei der internen Kalibierung vor jeder Messreihe eingearbeitet wurde.

Waren die Zeolithe beladen, gab das Gerät automatisch eine Fehlermeldung aus und die Zeolithe waren zu tauschen. Durch Ausheizen bei 120 °C für mindestens 24 Stunden konnten die Zeolithe wieder entladen werden und standen für einen erneuten Einsatz zur Verfügung.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Als Titrationslösung wurde Hydranal® (34739 Fluka, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) verwendet. Diese wurde regelmäßig, nach Empfehlung des Titrators, ausgetauscht, um eine gleichbleibende Titrationsqualität sicherzustellen.

3.8 Auswertung der Versuchsdaten mittels Matlab

Um eine benutzerunabhängige und allgemeingültige Auswertung zu ermöglichen, wurde eine Verarbeitung der Versuchsdaten in einem Programm vorgenommen. Zur Auswertung wird daher ein selbst entwickeltes Matlab®-Programm (Matlab 2014a, Mathworks Inc., Natick, USA) genutzt. Matlab wurde gewählt, um eine zukunftssichere Plattform zu haben, auf der ein individuelles und flexibles Programm entwickelt werden kann, mit dem die Rohdaten in sinnvoller Form weiter bearbeitet und sowohl als grafischer als auch numerischer Output ausgegeben werden können. Da der Programmcode vollständig selbst erstellt wurde, sind Änderungen und Anpassungen sowie Erweiterungen leichter möglich, als bei kommerziellen Produkten.

In dem Programm können automatisiert die vorformatierten Messdaten aus einer Excel Tabelle (Microsoft Office, Microsoft Corporation, Redmond, USA) eingelesen werden. Diese können sowohl automatisiert als auch mit manueller Unterstützung bezüglich des jeweiligen minimalen Wassergehaltes für jede Temperatur und jeden Druck reduziert werden. Danach findet auf Basis dieser Daten eine mathematische Optimierung statt, die mittels der Minimierung der Fehlerquadrate (R^2) eine Funktion erstellt, mit der die Fläche, welche von den Messpunkten aufgespannt wird, bestmöglich beschrieben werden kann. Auch hierbei kann die automatisierte Erstellung durch manuelle Eingriffe gesteuert werden, in dem der Grad der Exponenten der Funktion vorgegeben wird. Das Programm ist in drei Teilprogramme unterteilt, zum einen die Datenreduktion, in der die minimalen lokalen Wassergehalte ausgewählt werden, zum anderen die Erzeugung einer 3D-Fläche zur Beschreibung der Zusammenhänge von Druck, Temperatur und Wassergehalt sowie der Generierung einer mathematischen Funktion und drittens die Einbindung der Viskosität als Online-Prozessparameter. Ein Screenshot des ersten Teilprogrammes ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben und zeigt im unteren Bereich die Bearbeitungswerkzeuge, oben links die grafische Darstellung und rechts die numerischen Datenpunkte dazu.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

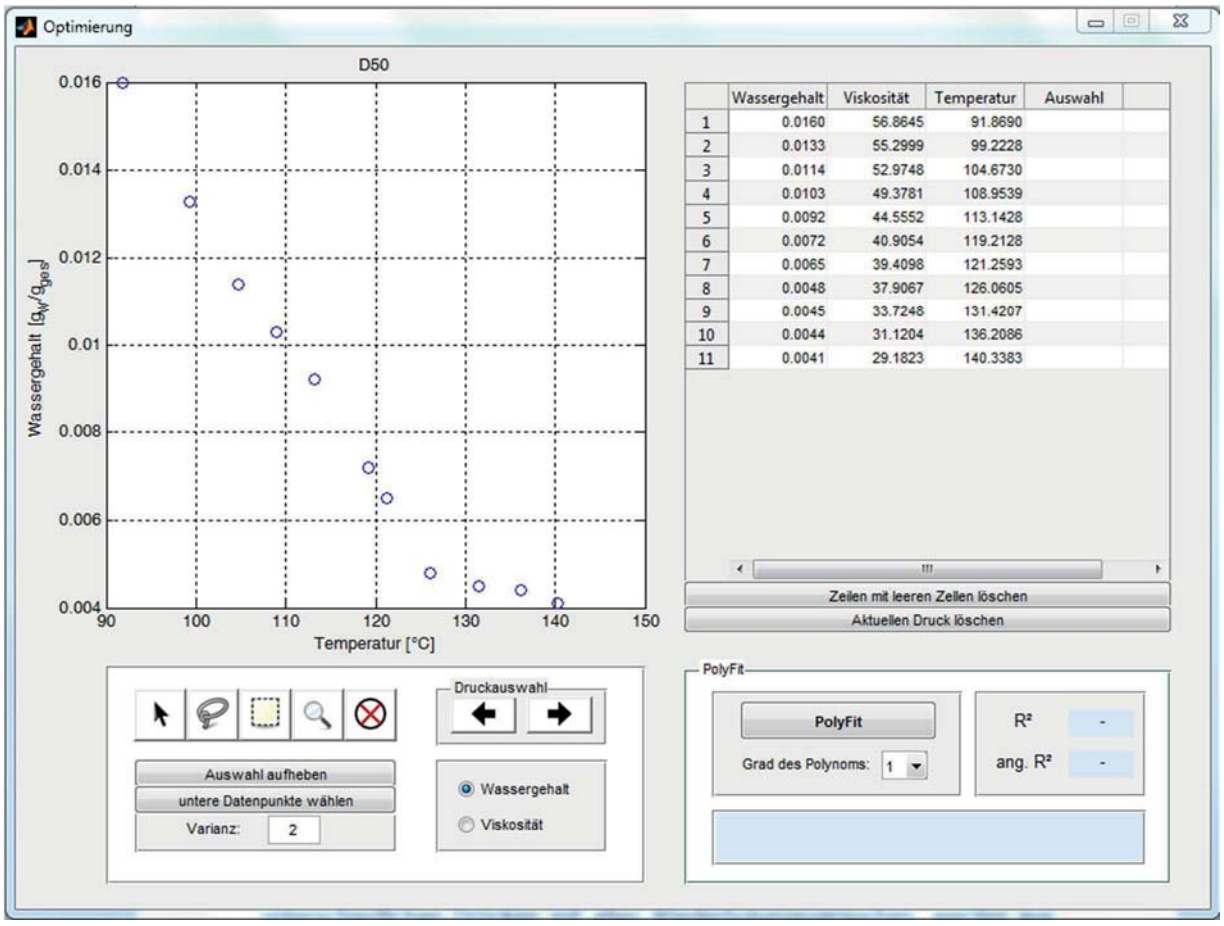

Abb. 3.5: Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Datenreduktion

Die Rohdaten, bestehend aus den Batchversuchen jeweils einer IL bei unterschiedlichen Drücken mit allen Wiederholungsversuchen, werden aus der Tabelle eingelesen und grafisch dargestellt. Hiernach kann im ersten Schritt automatisch aus den Wiederholungsversuchen der niedrigste Wassergehalt bei der jeweiligen Temperatur ausgewählt werden. Zusätzlich kann danach manuell eingegriffen werden, um Datenpunkte zu entfernen oder beizubehalten. Dazu sind unter der grafischen Darstellung diverse Werkzeuge anwählbar. Dies geschieht für jede Druckstufe individuell. Als Hilfsmittel kann durch die verbliebenen Punkte eine Näherungsfunktion („Fit") mit einem wählbaren Grad des Exponenten hinzugefügt werden. Wurden die Daten für jede Druckstufe reduziert, kann der Datensatz dann in einer neu angelegten Tabelle gespeichert werden. Hierbei wurde darauf geachtet, Messfehler im Vorfeld auszuschließen, beispielsweise ist es nicht zu erwarten, dass der Wassergehalt mit sinkendem Druck wieder ansteigt, so dass diese Datensätze händisch überprüft bzw. erneut gemessen wurden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die reduzierten Daten werden im zweiten und dritten Programmteil weiter verwendet, um daraus jeweils eine zusammenhängende Fläche zu generieren, die die Gesamtheit der Daten abbildet.

Die Benutzeroberfläche des zweiten Programmteils ist in Abb. 3.6 exemplarisch dargestellt.

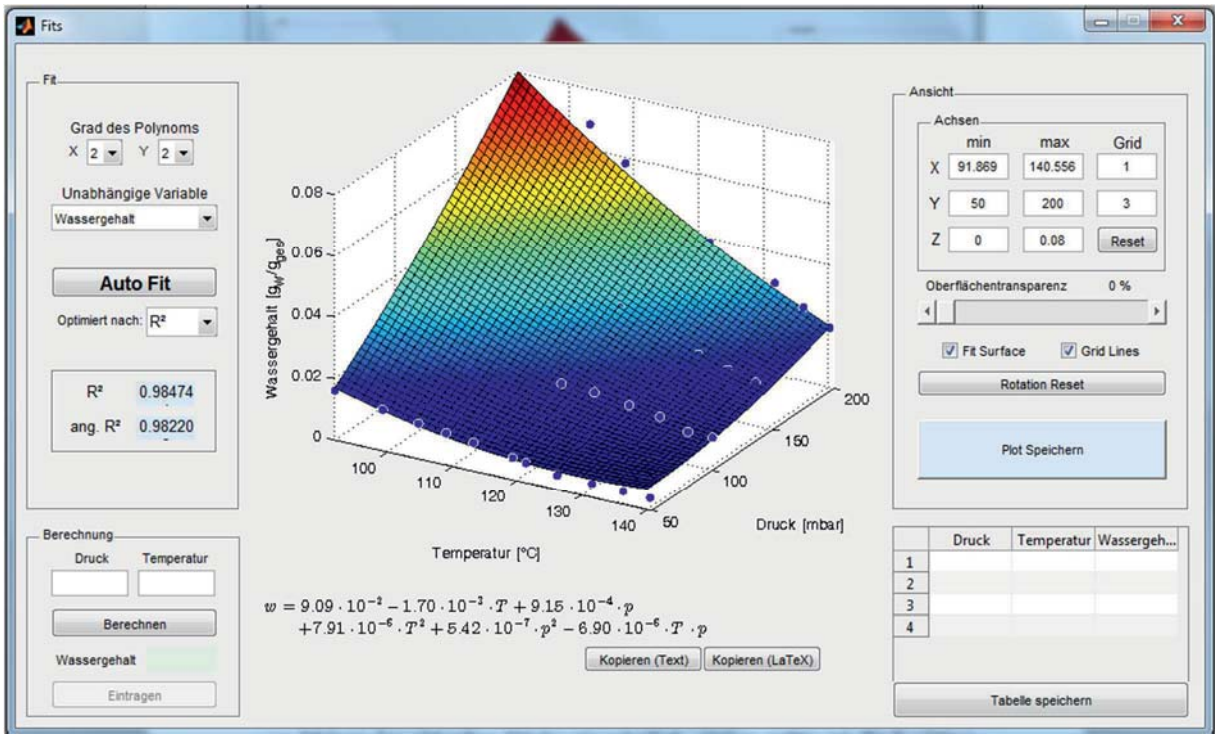

Abb. 3.6: Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Wassergehalt-Plot

Oben mittig ist die aus den Versuchsdaten erzeugte Fläche zu sehen, rechts daneben die Skalierung der Achsen. Darunter befinden sich Schaltflächen zur Anpassung der Darstellung, wie beispielsweise die Oberflächentransparenz. Links, mit „Grad des Polynoms" betitelt, ist die manuelle Anpassung der Exponenten der Funktion verankert, sodass manuelle Anpassungen auf ihren Effekt überprüft werden können. Darunter kann die Qualität des Fits anhand des Bestimmtheitsmaßes „R^2" sowie des angepassten Bestimmtheitsmaßes „ang R^2" verglichen werden. Rechts mittig ist eine Schaltfläche „Plot speichern" zur Erzeugung von Bildern der aktuellen Fläche eingebettet. Unten mittig ist die Funktion ausgegeben, mit der die aktuelle Fläche beschrieben werden kann. Diese Funktion kann mittels der beiden Auswahlbutton entweder im Text-Format oder als Latex-Format gespeichert werden.

Links unten ist eine Berechnungsfunktion integriert, mit der Vorhersagen für den Wassergehalt bei eingegebenen Werten für Druck und Temperatur mittels der aktuellen Funktion gemacht werden können. Rechts unten

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

können diese Vorhersagen in einer Tabelle gesammelt werden, die bei Bedarf als eigene Datei ausgegeben werden kann. Die vorhergesagten Punkte sind auch als rote Markierungen im Diagramm darstellbar.

Im dritten Programmteil ist eine grafische Darstellung der Parameter Temperatur, Wassergehalt und Viskosität möglich. Die eingelesenen und reduzierten Daten können hier, wie in Abbildung 3.7 zu sehen, analog zum zweiten Teilprogramm dargestellt und aufbereitet werden. Jedoch ist in diesem Fall die Zielgröße die Viskosität. Hierbei wird dann ebenfalls eine Gleichung erzeugt, welche die aus den Messungen zur Viskosität erzeugte Fläche beschreibt.

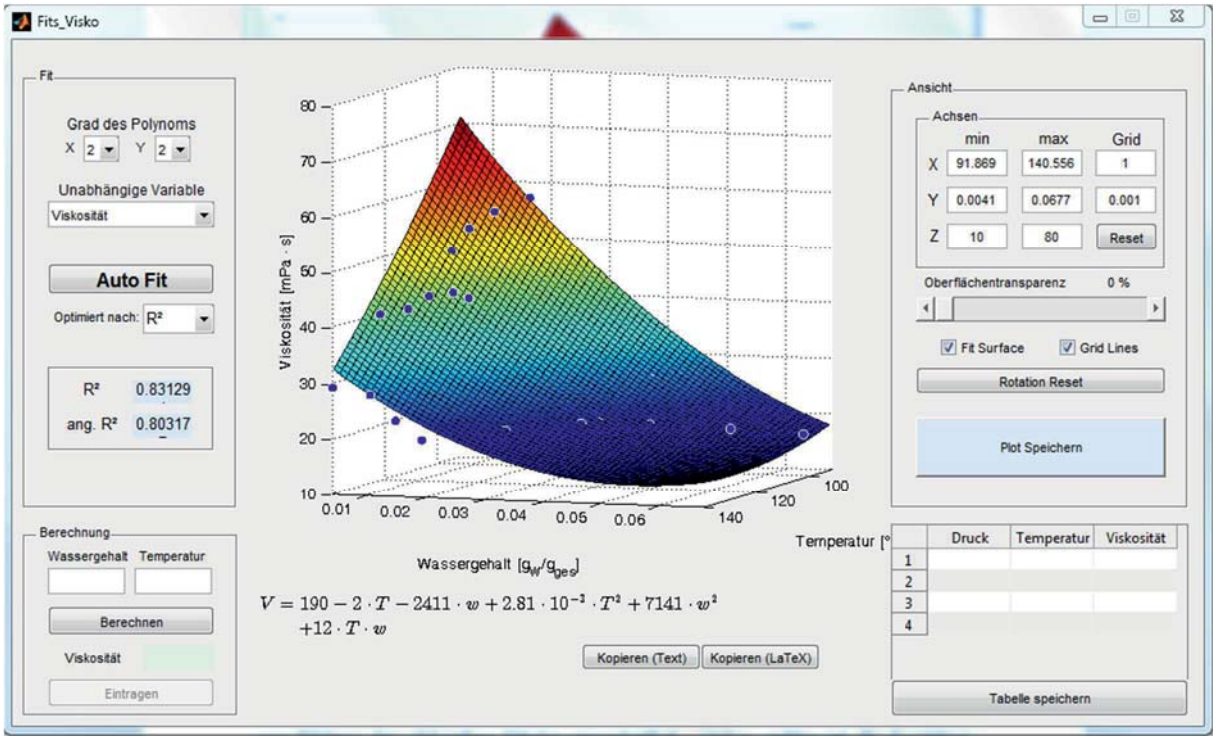

Abb. 3.7: Benutzeroberfläche des Matlab®-Programms, Viskositäts-Plot

Das Programm ist modular aufgebaut und kann somit je nach konkreter Anwendung auf das vorliegende Problem angepasst werden. So könnte beispielsweise die Datenreduktion nach anderen Kriterien geschehen oder die Achsen mit anderen Parametern belegt werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.9 Energetische Auswertungen

Mit Kenntnis von Stoffdaten, wie beispielsweise der Ausdampfenthalpie sowie der Wärmekapazität, kann, mittels etablierter Modelle unter Verwendung dimensionsloser Kennzahlen, der innere Wärmeübergangskoeffizient α_i berechnet werden. Hierzu gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle.

Folgende Modelle werden exemplarisch verglichen:

- VDI-Wärmeatlas [VDI-GVC, 2006]
- Arndt [Arndt, 2011]
- Chun und Seban [Chun et al., 1971]
- Numrich [Numrich, 1992]
- Wilke [Wilke, 1962]

Alle Modelle zeigen angepasste Formeln, die eine Kombination aus dimensionslosen Kennzahlen verwenden. Hierbei wird üblicherweise die Grundformel

$$Nu = a * \mathrm{Re}^{b} * \mathrm{Pr}^{c} \tag{3.4}$$

verwendet. Die notwendigen dimensionslosen Kennzahlen sind:

- Die Filmreynoldszahl nach Brauer [Brauer, 1956]:

$$Re_{film} = \frac{\Gamma}{\eta_{film}} \tag{3.5}$$

Dann ist

$$\Gamma = Re_{film} * \eta_{film} \tag{3.6}$$

- Die Prandlzahl

$$\mathrm{Pr} \equiv \frac{\nu}{a} = \frac{\eta * c_P}{\lambda} \tag{3.7}$$

- Die Nusseltzahlen für den laminaren und turbulenten Bereich, welche dann zur Nusseltzahl quadratisch überlagert werden

$$Nu_{lam} = 0{,}9 * \mathrm{Re}^{-1/3} \tag{3.8}$$

$$Nu_{turb} = 0{,}00622 * \mathrm{Re}^{-0{,}4} * \mathrm{Pr}^{0{,}65} \tag{3.9}$$

$$Nu_{lam} = \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \tag{3.10}$$

Aus der Nusseltzahl kann dann mittels der Formel

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$\alpha = Nu * \lambda * \left(\frac{\upsilon^2}{g}\right)^{-1/3} \tag{3.11}$$

Der innere Wärmeübergangskoeffizient errechnet werden. Hierbei ist anzumerken, dass der Term $\left(\frac{\upsilon^2}{g}\right)^{-1/3}$ in der allgemeinen Nusselt Gleichung

$$Nu_{lam} \equiv \frac{\alpha * l_c}{\lambda} \tag{3.12}$$

die charakteristische Länge l_c ersetzt, da diese bei Fallfilmverdampfern die Filmdicke wäre, welche zum einen selbst von der Reynoldszahl abhängt und zum anderen nicht sinnvoll experimentell erfasst werden kann.

Mit diesem Gleichungssystem kann dann der innere Wärmeübergangskoeffizient nach den Modellen bestimmt und mit dem experimentell gefundenen verglichen werden.

Die Wärmekapazität, Viskosität sowie weitere Stoffdaten wurden in einem gemeinsamen Projekt mit dem Institut für Chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen bestimmt [Scholl et al., 2011]. Die Wärmekapazität aus diesen Untersuchungen wird für die Modellbildung genutzt, die Viskosität wurde direkt während der Experimente im Durchflussmesser der Versuchsanlage gemessen werden.

Je nach Modell werden die Variablen angepasst. Es ist darauf zu achten, welche Variante der Reynoldszahl von den Autoren verwendet wird. Die im angloamerikanischen Bereich verwendete Reynoldszahl ist auf Grund ihrer Definietion um den Faktor 4 kleiner als die Europäische. In dieser Arbeit wird lediglich die europäische Reynoldszahl verwendet, andere Versionen wurden entsprechend umgerechnet.

Der VDI-Wärmeatlas liefert Auslegungsgleichungen und gilt als Stand der Technik, allerdings ist das Modell nur durch experimentelle Ergebnisse bei niedriger Viskosität unterlegt. Hier werden folgende Werte verwendet: $a = 6{,}22*10^{-3}$; $b = 0{,}4$; $c = 0{,}65$.

Das Modell von Arndt beruht auf Versuchen mit Propylenglykol und Cyclohexanol im Fallfilmverdampfer. Hierbei zeigte sich bereits, dass das Modell des VDI das Verhalten höherviskoser Stoffe nur unzureichend abbildet. Für Cyclohexanol bei Reynoldszahlen bis Re = 1000 konnte Arndt die Modellgleichung $Nu = 0{,}57*Re^{-0{,}08}$ aufstellen. Der Fokus bei dieser Arbeit lag vor allem auf dem Einfluss der Einlaufgeometrie bei höherviskosen Stoffen.

Chun und Seban stellten Versuche mit einem aussen berieselten Rohr an, welches elektrisch beheizt wurde. Hier wurde mit verschiedenen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Reinstoffen gearbeitet. Der große Unterschied hier ist das verwendete aussen berieselte Rohr. Dieser Aufbau erleichtert die Beobachtungen und Messungen, unterscheidet sich aber signifikant von den industriell verwendeten innen berieselten Rohren. Hierbei wurden für die Variablen folgende Werte gefunden: $a = 3{,}8*10^{-3}$; $b = 0{,}4$; $c = 0{,}65$.

Numrich benutzte Daten anderer Experimentatoren, um eine Übertragung eines Modells für Kondensation auf die Verdampfung vorzunehmen, wobei dieses Modell sich der Werte $a = 8{,}663*10^{-3}$; $b = 0{,}389$; $c = 0{,}569$ bedient.

Wilke betrachtete ebenfalls experimentell den Wärmeübergang in den Rieselfilm an Reinstoffen und leitete daraus seine Modellierungsgleichungen ab. So ergab sich aus den Experimenten, dass diese mit $a = 8{,}7*10^{-3}$, $b = 0{,}4$ und $c = 0{,}344$ am besten beschrieben werden konnten.

Zum Vergleich sind die verwendeten Koeffizienten in Tabelle 3.1 dargestellt:

Tabelle 3.1: Vergleich der Anpassungsparameter

Parameter	a	b	c
VDI-WA	$6{,}22*10^{-3}$	0,4	0,65
Arndt	0,57	-0,08	0
Chun & Seban	$3{,}8*10^{-3}$	0,4	0,65
Numrich	$8{,}663*10^{-3}$	0,389	0,569
Wilke	$8{,}7*10^{-3}$	0,4	0,344

Zusätzlich zu den oben genannten Modellen wurde auch Literatur aus dem Bereich der „black liquor evaporation", also der Eindampfung von Reststoffen in der Papierindustrie, gesichtet. Da es sich bei black liquor um eine hochviskose Lösung handelt, hätte es sinnvolle Modelle geben können. Dies ist jedoch nach vorliegender Literatur nicht gegeben, auch das Eindampfverhalten von black liquor ist lediglich empirisch beschreibbar [Bhargave et al., 2008], daher wurde auf einen Vergleich verzichtet.

3.10 Langzeitversuche

Ziel der Langzeitversuche war es, die Gleichgewichtswassergehalte der IL bei Umgebungsbedingungen zu ermitteln. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt: Zum einen wurde je eine Probe jeder IL entwässert und dann in offenen Gefäßen der Umgebungsluft ausgesetzt. Zum anderen wurde je eine Probe jeder IL mit Wasser gemischt, so dass der Wassergehalt über

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

0,5 g_{Wasser}/g_{ges} lag. Auch diese Proben wurden danach der Umgebungsluft ausgesetzt. Um den Gleichgewichtszustand sicher erreicht zu haben wurden die Proben für sechs Wochen unter Umgebungsbedingungen gelagert. Hierbei wurden die Proben in räumlicher Nähe zueinander gelagert, um eine möglichst identische Wasserbeladung und Temperatur der Umgebungsluft sicherzustellen. Eine Konditionierung der Luft fand nicht statt. Danach wurden die Proben mittels Karl-Fischer-Titration analog der in Kapitel 3.7 geschilderten Vorgehensweise vermessen.

3.11 Messunsicherheiten

Im folgenden Kapitel werden die Messunsicherheiten der einzelnen Messsysteme und deren Auswirkung auf die Berechnungen dargestellt. Hierbei sind besonders die Berechnungen zum inneren Wärmeübergangskoeffizient von Interesse.

Die Temperaturmessung der Filmtemperatur fand unterhalb des Verdampfers im Brüdenabscheider statt. Hier ist ein Thermoelement so eingebracht, dass es in den ablaufenden Film eintaucht und dessen Temperatur misst. Da der Filmablauf ungleichmäßig ist, kann hier eine dauerhafte Bedeckung mit Flüssigkeit nicht garantiert werden. Da jedoch Brüden und Film im Ablauf dieselbe Temperatur haben, sollte sich hieraus keine signifikante Auswirkung ergeben. Eine Temperaturmessung oberhalb der Stelle würde eine Störung des Filmes verursachen und ggf. von der beheizten Wand beeinflusst werden. Daher wurde diese Messmethode gewählt.

Als Haupteinflussgröße kann die Temperaturmessung im Verdampfer betrachtet werden. Die Messgenauigkeit der Thermoelemente kann mit ±0,3 K angegeben werden. Die Waagen zur Bilanzierung der Massenströme von Heizdampf- und Produktkondensat besitzen eine Genauigkeit von ±0,1 % des Messwertes.

In Tabelle 3.2 sind die Beiträge zum Messfehler dargestellt:

Tabelle 3.2: Beiträge zum Messfehler

Temperatur Heizdampf	±0,3 K
Temperatur HD-Kondensat	±0,3 K
Temperatur IL	±0,3 K
Massenstrom HD-Kondensat	±0,1 % v. MW
Massenstrom Umlauf	±0,2 % v. MW
Massenstrom Feed	±0,1 % v. MW
Massenstrom Sumpf	±0,1 % v. MW

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Mit diesen Unsicherheiten ergeben sich Auswirkungen auf die Stoffdaten, mit denen der Wärmeübergang berechnet wird. Folgende Stoffdaten sind davon betroffen:

- Dichte des Wassers ρ_{wasser}
- Wärmekapazität c_P
- Kondensationsenthalpie Δh_V

Die Abhängigkeiten werden nun an einigen Beispielen exemplarisch dargestellt.

Die Dichte wird durch Interpolation aus dem Tafelwerk des VDI-Wärmeatlas genommen. Somit hat jede Abweichung der Temperatur eine fehlerhafte Berechnung der Dichte zur Folge.

Gleiches gilt für die Wärmekapazität des Wassers und die Kondensationsenthalpie, die analog ermittelt wurden. Für die Wärmekapazität wird folgende Gleichung verwendet:

$$c_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4 \qquad (3.13)$$

Die Koeffizienten sind mit A = 76150,6, B = -47,1863, C = 0,752315, D = -0,00387823 und E = $9{,}3701*10^{-6}$ nach Aspen [Aspen Technology Inc., 2004]. Hier kann exemplarisch der Einfluss der Temperaturmessung auf den berechneten Wert gezeigt werden. Es wird deutlich, dass eine Messunsicherheit von ±0,3 K einen großen Effekt hat. Beispielhaft ergibt sich bei 20 °C maximale Differenz der Wärmekapazität von 0,017 %.

Aus dem Kondensatmassenstrom auf der Beheizungsseite wurde mit Hilfe der Wärmekapazität, der Temperaturdifferenz und der Kondensationsenthalpie der eingetragene Wärmestrom errechnet. Hierzu wird die Gleichung 3.14 verwendet:

$$\dot{Q}_{HS} = \dot{m} * c_P * \Delta T + \dot{m} * \Delta h_v \qquad (3.14)$$

Hierbei können die einzelnen Anteile prozentual angegeben werden:

Massenstrom:	±0,1 % vom Waagenmesswert
Wärmekapazität:	±0,01 %
Temperaturdifferenz:	±0,6 K
Verdampfungsenthalpie:	±0,07 %

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Hieraus ergibt sich aus den einzelnen Unsicherheiten für die Temperaturmessung und die Massenstrommessung eine kumulierte Unsicherheit für den eingetragenen Wärmestrom.

Aus dem eingetragenen Wärmestrom kann dann wiederum auf den inneren Wärmeübergangskoeffizienten geschlossen werden. Hierzu wird noch die Temperaturdifferenz zwischen Heiz- und Produktseite benötigt, die ebenfalls mit Messunsicherheiten behaftet ist.

$$k = \frac{\dot{Q}_{HS}}{A_i * (T_{HD} - T_{IL})} \tag{3.15}$$

$$\alpha_i = \left(\frac{1}{k} - \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2 * \lambda} - \frac{d_i}{d_a * \alpha_a} - R_f \right)^{-1} \tag{3.16}$$

Als Resultat kann eine Betrachtung des maximalen Fehlers erfolgen. Wird die ungünstigste Kombination der Messabweichungen betrachtet, ergeben sich Abweichungen des ermittelten inneren Wärmeübergangskoeffizienten von maximal 22 %. Dieser Wert stellt somit das Konfidenzintervall dar. Die realen Werte des betrachteten Systems müssen sich also innerhalb der Grenzen der 22 % Abweichung befinden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen dargestellt. Zuerst werden die Batchexperimente ausgewertet und dann das daraus erstellte Modell gezeigt. Anschließend werden die vergleichenden Versuchsreihen im Rührkessel gezeigt und diese mit den Batchversuchen im Fallfilmverdampfer verglichen. Daraufhin werden die Versuche der kontinuierlichen Entwässerung vorgestellt und ausgewertet. Hierzu werden energetische Abschätzungen vorgestellt und Auslegungsvorschläge gemacht.

4.1 Batchexperimente im Fallfilmverdampfer

4.1.1 Darstellung der experimentellen Ergebnisse

Es werden zuerst die Ergebnisse der Batchexperimente vorgestellt. Diese wurden in der Fallfilmanlage vorgenommen. Hierbei wird auf Grund der Versuchsdurchführung davon ausgegangen, dass ein stationärer Zustand in jedem Versuch erreicht wurde. In Abb. 4.1 sind die experimentell ermittelten Wassergehalte für IL1 (2-Methyl–2–hydroxiethylammonium Methylsulfonat) bei verschiedenen Drücken über der Filmtemperatur im stationären Zustand dargestellt. Da nicht sicher von einem Gleichgewicht ausgegangen werden kann, wird hier lediglich der gefundene stationäre Zustand beschrieben.

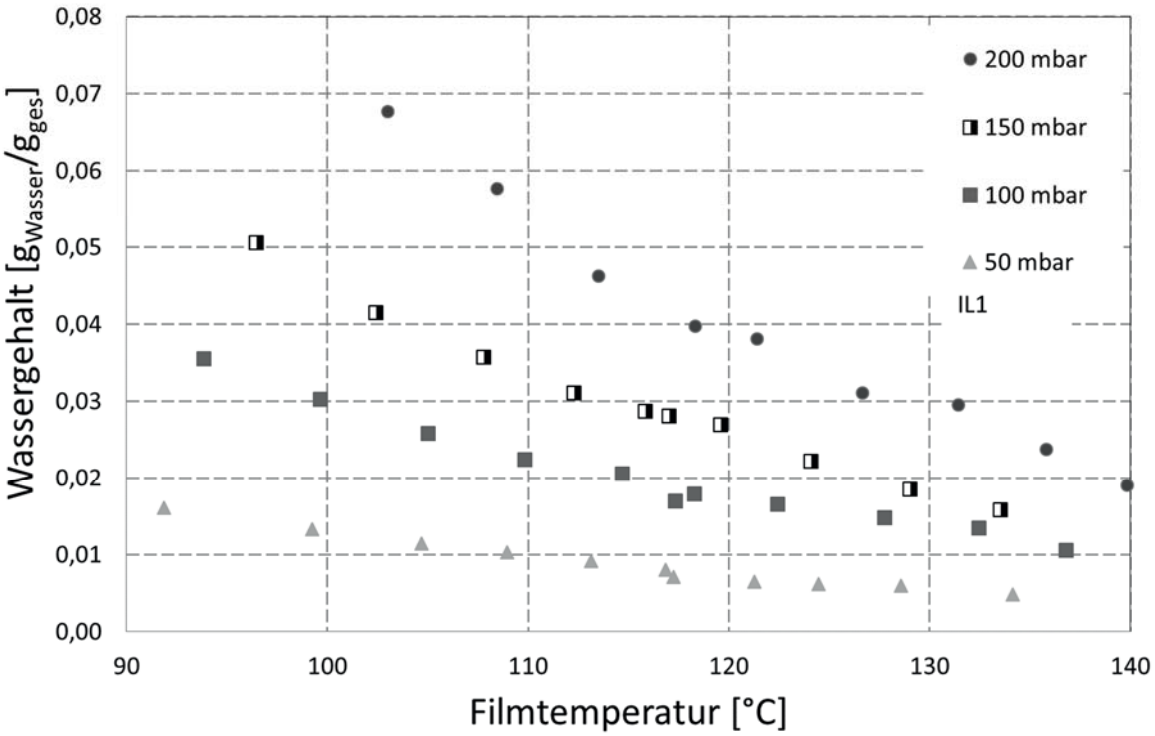

Abb. 4.1: Stationäre Wassergehalte im Batch für IL1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Hierbei ist gut die nahezu lineare Abnahme des Wassergehaltes mit der Temperatur zu erkennen. Dieses Verhalten konnte bei allen untersuchten Drücken beobachtet werden. Es ist zu erkennen, dass der stationäre Wassergehalt sowohl von der Filmtemperatur als auch vom anliegenden Druck abhängt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass eine lineare Interpolation geeignet erscheint, den Zusammenhang von Wassergehalt und Temperatur bei konstantem Druck ausreichend genau zu beschreiben.

In der Abbildung sind alle Messpunkte dargestellt, es ist gut zu erkennen, dass üblicherweise jeder Messpunkt dreimal ermittelt wurde. Die sichtbaren Unterschiede der stationären Wassergehalte erklären sich zum einen in der Möglichkeit, dass nicht immer derselbe stationäre Zustand vorlag, zum anderen und mit wesentlich größerem Anteil aber in der Analytik. Da der Wassergehalt mittels Karl-Fischer Titration ermittelt wurde, die verwendeten ILs hygroskopisch sind und es apparativ nicht möglich war, eine Probennahme unter Schutzgas zu realisieren, kann der Wassergehalt der Luft einen messbaren Einfluss haben. Da eine geringe Probenmasse verwendet wurde, stellt sich im Probengefäß ein relativ großes Oberfläche zu Volumen Verhältnis ein. Dadurch ist die Einlagerung von Wasser in die IL sehr wahrscheinlich und stellt die größte Quelle der Schwankungen dar. Daher wurde der jeweils kleinste Wert als der, in Bezug auf dem Wassergehalt, beste stationäre Zustand angenommen. Die Messwerte können sich durch die Probennahme lediglich zu höheren Wassergehalten verschieben. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei moderaten Bedingungen, in diesem Falle bei 50 mbar, bereits bei Temperaturen von 120 °C die Marke von 1 % Restwassergehalt (entspricht 0,01 g_{Wasser}/g_{ges}) erreicht werden kann. 1 % Restwassergehalt wurde von Vertretern der Industrie, die an dem Forschungsprojekt beteiligt waren, als ausreichend aufgereinigt angesehen.

Einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf weisen auch die beiden anderen untersuchten ILs auf, jedoch unterscheiden sich diese sowohl in der Steigung der Geraden als auch in den erreichten Wassergehalten. In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die erreichten Batchwassergehalte der beiden anderen untersuchten IL dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

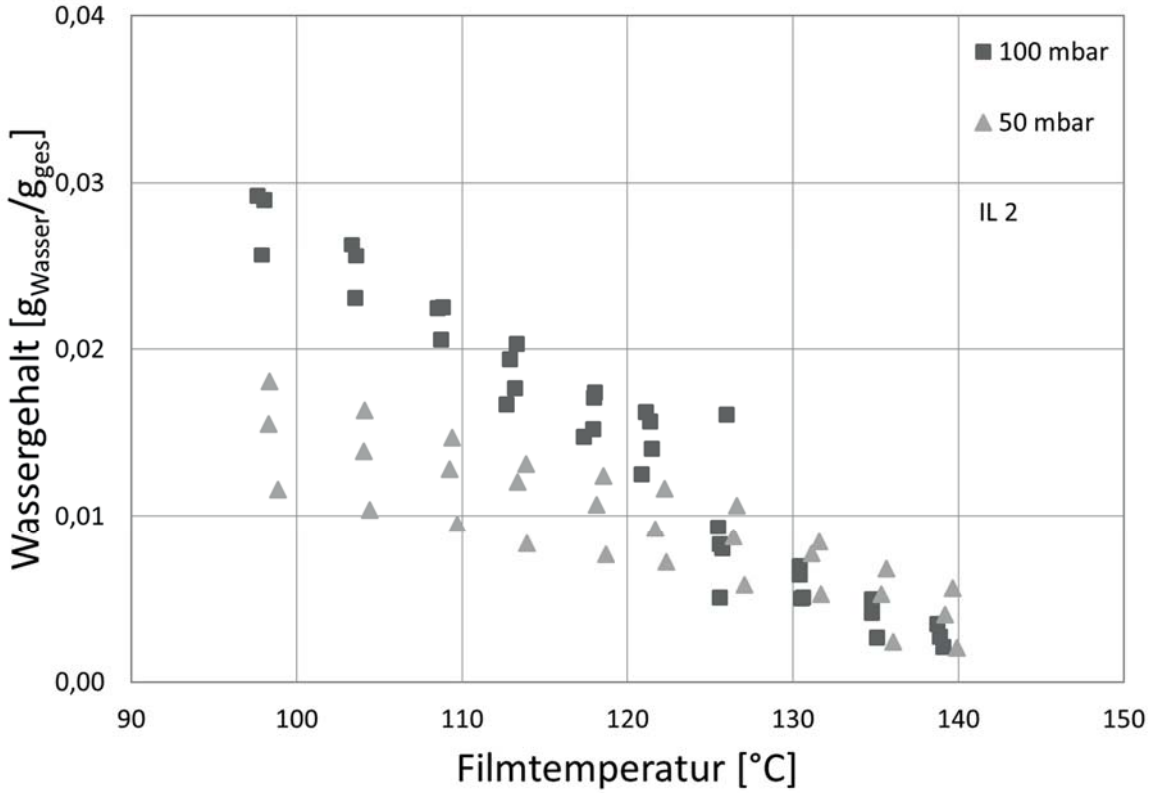

Abb. 4.2: Stationäre Wassergehalte im Batch für IL2

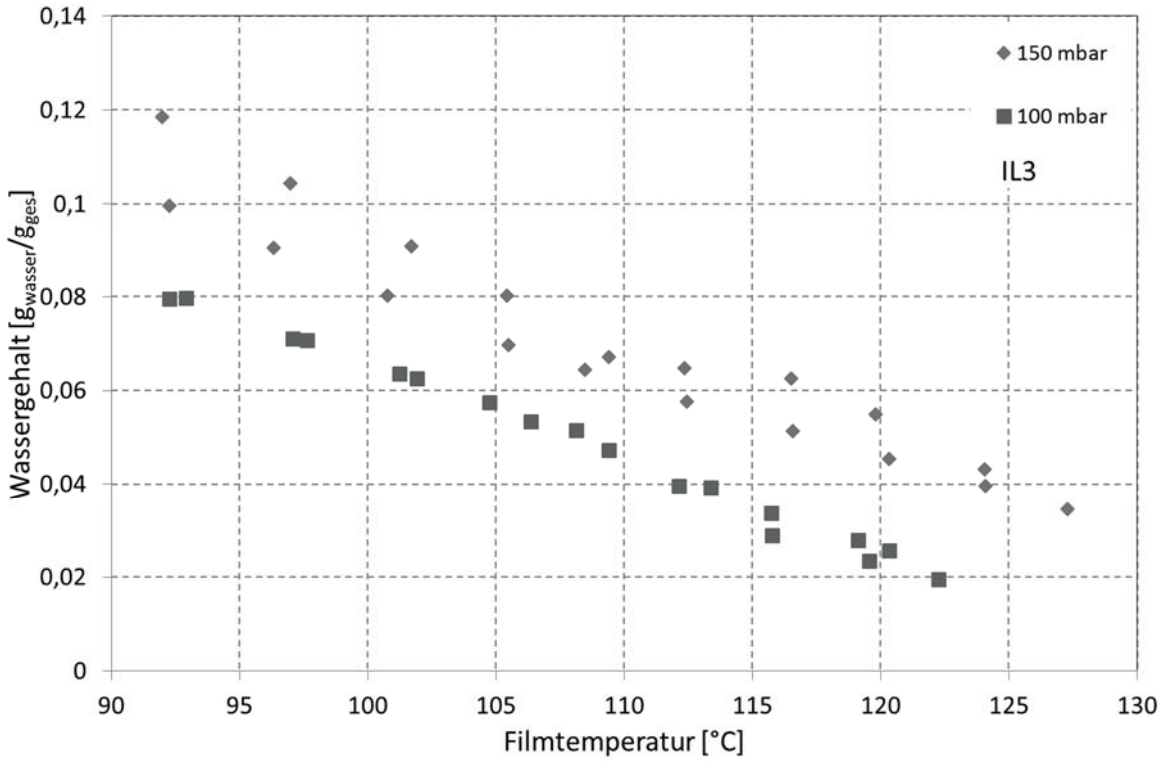

Abb. 4.3: Stationäre Wassergehalte im Batch für IL3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bei IL2 (1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfat) wurden die Versuche der Druckstufe 150 mbar nicht weiterverfolgt, da ein stationärer Zustand hier erst nach mehreren Stunden Versuchszeit eintrat. Eine wirtschaftliche Anwendung der Trocknung bei diesem Druck wird für diese IL daher nicht als gegeben angesehen. Allerdings ist zu sehen, dass bei IL2 bei gleicher Filmtemperatur niedrigere Wassergehalte erreicht werden. Dies ist besonders auffällig bei einem Druck von 100 mbar und im Temperaturbereich von 130 bis 140 °C. Bei 140 °C wird bei IL 1 ein Wassergehalt von 0,01 g_{Wasser}/g_{ges} erreicht, bei IL2 jedoch Werte von 0,003 g_{Wasser}/g_{ges}.

Ebenfalls gut in Abbildung 4.2 zu erkennen sind die Wiederholungsversuche. Besonders bei einem Druck von 50 mbar zeigt sich, dass durch das Auswertungsverfahren, bei welchen nur der Anfangs- Mittel- und Endpunkt mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt werden, alle dazwischen liegenden Punkte relativ zum ersten, parallel verschoben werden. Dies lässt sich aus der oben genannten Messunsicherheit der Titration erklären.

In Abbildung 4.3 sind die Versuchsergebnisse für IL3 dargestellt. Auch hier zeigt sich ein linearer Verlauf bezüglich Temperatur und Wassergehalt bei dem jeweiligen Druck. Für diese IL konnten Versuche bei p = 50 mbar nicht durchgeführt werden. Bei dieser Druckstufe kam es bei den Versuchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu einer kompletten Kristallisation der IL, so dass die Versuche nicht fortgesetzt werden konnten. Nach der Kristallisation war es notwendig, die IL mit einer großen Menge an Wasser bei erhöhter Temperatur wieder zu lösen. Somit ist diese IL bei Drücken unter 100 bar nur bedingt in Fallfilmverdampfern einsetzbar. Ein Grenzwassergehalt für die Kristallisation konnte nicht gefunden werden, da diese nicht reproduzierbar auftrat. Es wird vermutet, dass in der Pumpe zufällig erste Kristalle entstehen, die als Keimstellen dienen und danach eine schnelle komplette Kristallisation abläuft. Für reine IL 3 ist bisher keine eindeutige Phasenwechseltemperatur in der Literatur oder in Produktspezifikationen hinterlegt. Hierbei ist zu bemerken, dass das Phasenwechsel bei einigen IL fließend abläuft, somit sind nicht immer exakte Temperaturen ermittelbar. Weiterhin ist die generelle Datenbasis für IL als dünn zu bezeichnen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

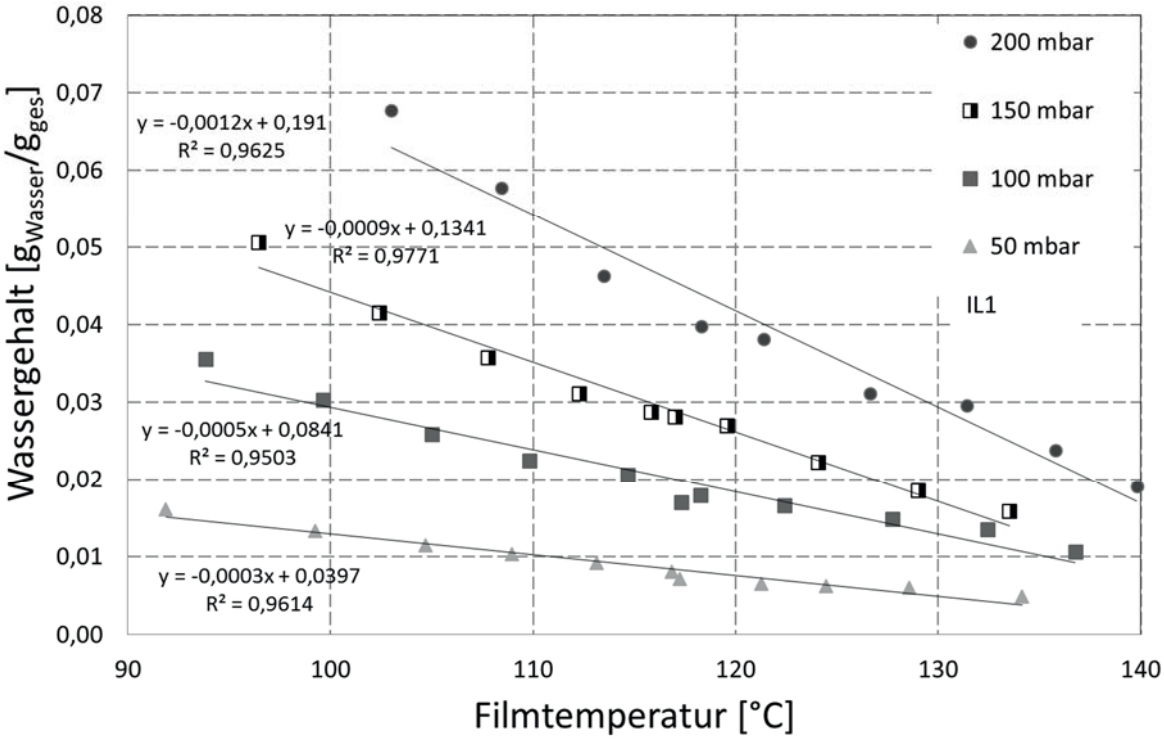

Abb. 4.4: Lineare Interpolation aller Datenpunkte für IL1

Eines der Ziele war es, ein einfaches und praxistaugliches Gleichungssystem und Modell zu entwickeln, mit deren Hilfe der Wassergehalt in betrieblichen Entwässerungsschritten im Vorfeld abgeschätzt und im laufenden Betrieb überwacht werden kann. Als erster Ansatz wurde eine einfache Datenregression gewählt, die nur die Parameter der Filmtemperatur und des Wassergehaltes enthielt. Abbildung 4.4 zeigt hierzu die lineare Interpolation aller Messdaten der jeweiligen Drücke am Beispiel von IL1. Hierbei ist zu sehen, dass selbst bei der Benutzung aller Messdaten die Fehlerquadratwerte (R^2) über 0,89 für 50 mbar bzw. bei 100 und 150 mbar über 0,92 bzw. 0,97 liegen. Für einen Druck von 200 mbar wurde repräsentativ nur ein auswertbarer Versuch gezeigt, daher ist die Datenmenge hier kleiner, jedoch im erwarteten Bereich und mit dem erwarteten Verlauf. Dieser erste Schritt beinhaltet jedoch noch keine Datenselektion und ist noch druckspezifisch. Daher wurde in folgenden Schritten für jede IL eine Modellgleichung entwickelt, die in der finalen Ausprägung eine Abschätzung des Wassergehaltes einer IL bei gegebenen Druck und Temperatur ermöglicht.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.2 Modellbildung

Als erster Schritt zur Modellbildung erfolgte eine Datenreduktion. Dabei wurde, wie oben bereits dargestellt, angenommen, dass die Abweichungen im Wassergehalt durch die Einschränkungen in der Probenbehandlung eher signifikant nach oben als nach unten abweichen können. Damit ergab sich die Möglichkeit, bei den Batchversuchen die Daten auszuwählen, die den niedrigsten Wassergehalt aufwiesen.

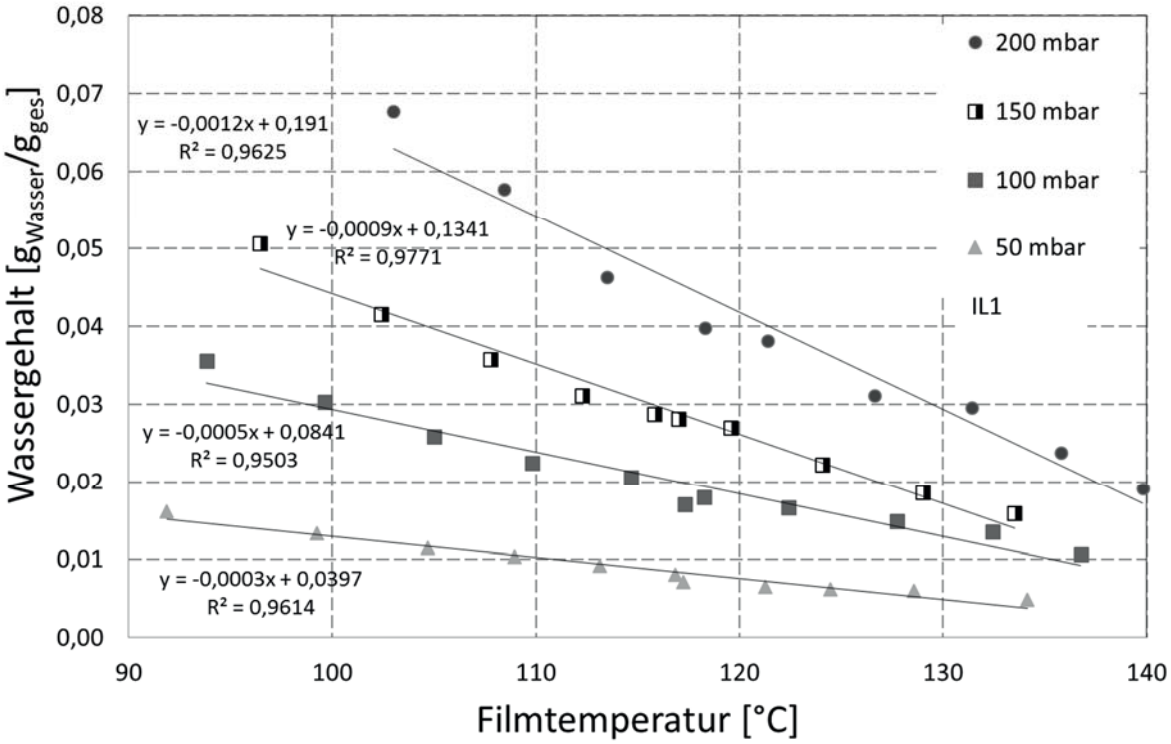

Abb. 4.5: Lineare Interpolation der reduzierten Daten für IL1

Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der minimal erreichten Wassergehalte für IL1 nach der Datenreduktion. Hier ist zu erkennen, dass die Datenauswahl sich für jeden Druck gut linear darstellen lässt und die Abweichungen hier bereits bei maximal 5 % bei 50 mbar (R^2=0,95) liegen. Für den Versuch von 200 mbar wurde keine Reduktion vorgenommen.

Die resultierenden Gleichungen können folgendermaßen geschrieben werden:

$$x_W \left[\frac{g_W}{g_{ges}}\right] = a \left[\frac{g_W}{g_{ges} * °C}\right] * T[°C] + b \left[\frac{g_W}{g_{ges}}\right] \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

Hierbei sind die Parameter a und b für jede Druckstufe und jede IL im ersten Schritt separat zu bestimmen. Die Parameter sind in Tabelle 4.1 für alle IL dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

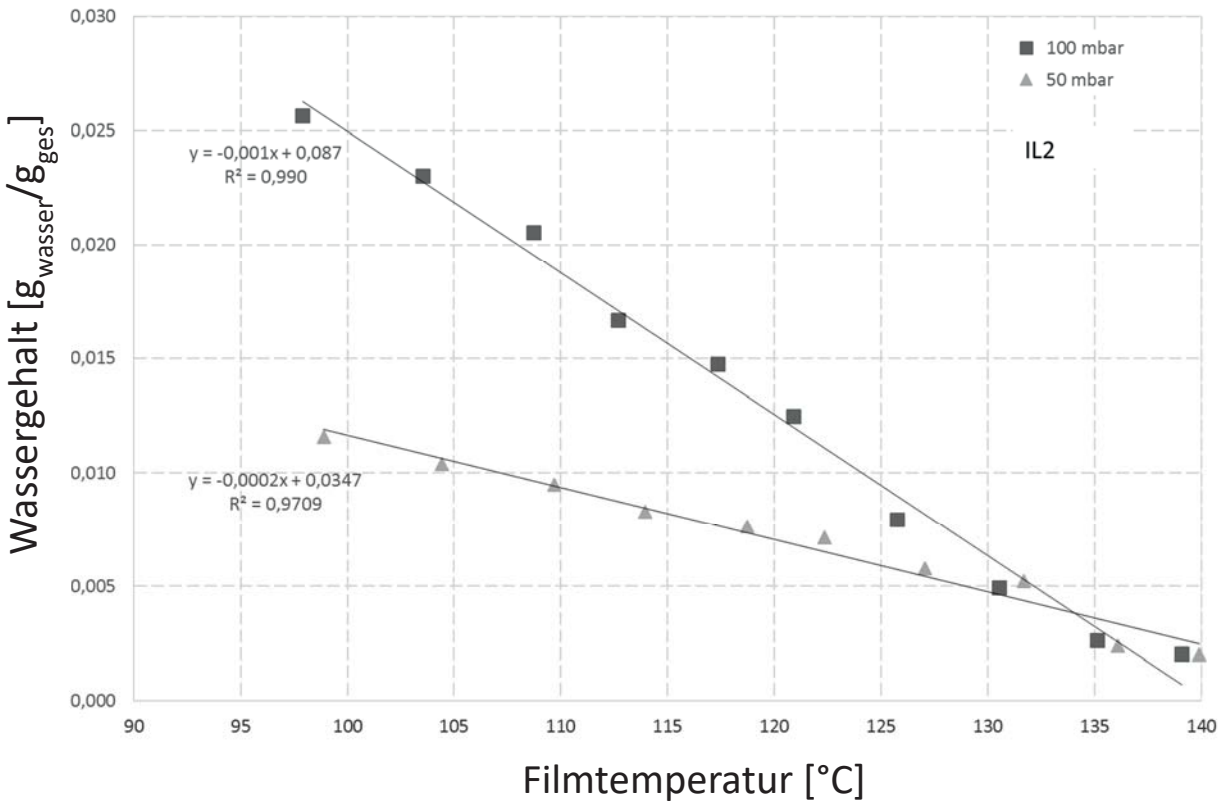

Abb. 4.6:Lineare Interpolation der reduzierten Daten für IL2

Auch für die Ergebnisse der Batchversuche für IL2 erfolgte eine Datenreduktion, deren Ergebnisse in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Hierbei ist zu sehen, dass die Trendlinien die jeweiligen Druckstufen gut wiedergeben können, jedoch ein Schnittpunkt der Trendlinien bei ~ 134 °C vorliegt. Dies ist weder physikalisch zu erwarten noch lässt eine genaue Betrachtung der letzten beiden Temperaturen diese Ableitung aus den Versuchsergebnissen sinnvoll erscheinen. Es erscheint hier sinnvoller anzunehmen, dass im Bereich ≥ 135 °C ein nahezu minimaler Wassergehalt erreicht ist, der nicht mehr signifikant von Druck und Temperatur beeinflussbar ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

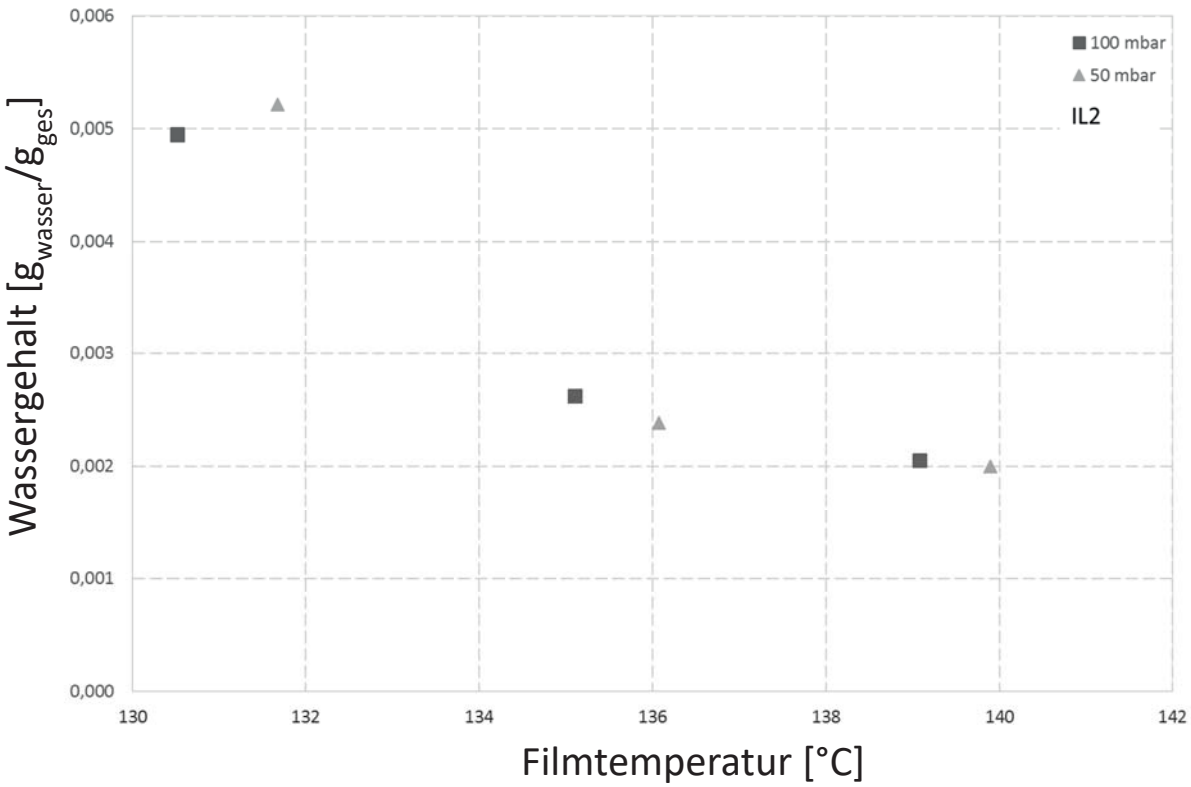

Abb. 4.7: Ausgewählte Datenpunkte der hohen Filmtemperaturen für IL2

In Abbildung 4.7 sind die Datenpunkte für die höchsten drei Filmtemperaturen herausgehoben. In diesem gezeigten Fall nähern sich die erreichbaren Wassergehalte bei 100 und 50 mbar an. Bei der jeweils höchsten Temperatur liegt der minimale Wassergehalt für 100 bar bei 0,00205 g_{Wasser}/g_{ges} und für 50 mbar bei 0,002 g_{Wasser}/g_{ges}. Dies kann im Rahmen der Messgenauigkeit als gleichwertig betrachtet werden. Diese Angleichung der Wassergehalte zeigt, dass die Abhängigkeit vom Druck mit steigender Temperatur einen geringeren Einfluss auf das Gleichgewicht hat. Als Vergleich sei hier gesagt, dass bei der geringsten vermessenen Temperatur (97,9 °C bzw. 98,9 °C) noch eine Differenz der Gleichgewichtswassergehalte von 0,014 g festgestellt wurde, welche auch in Abbildung 4.6 zu erkennen ist.

Ein eindeutiges Abflachen der Kurve konnte aus apparativen Gründen nicht nachgewiesen werden, da die maximale Beheizungstemperatur hier erreicht wurde. Zusätzlich sinkt auch die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens, wenn die Erhöhung der Beheizungstemperatur sowie die Absenkung des Drucks keine signifikante Absenkung des Wassergehaltes bewirkt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

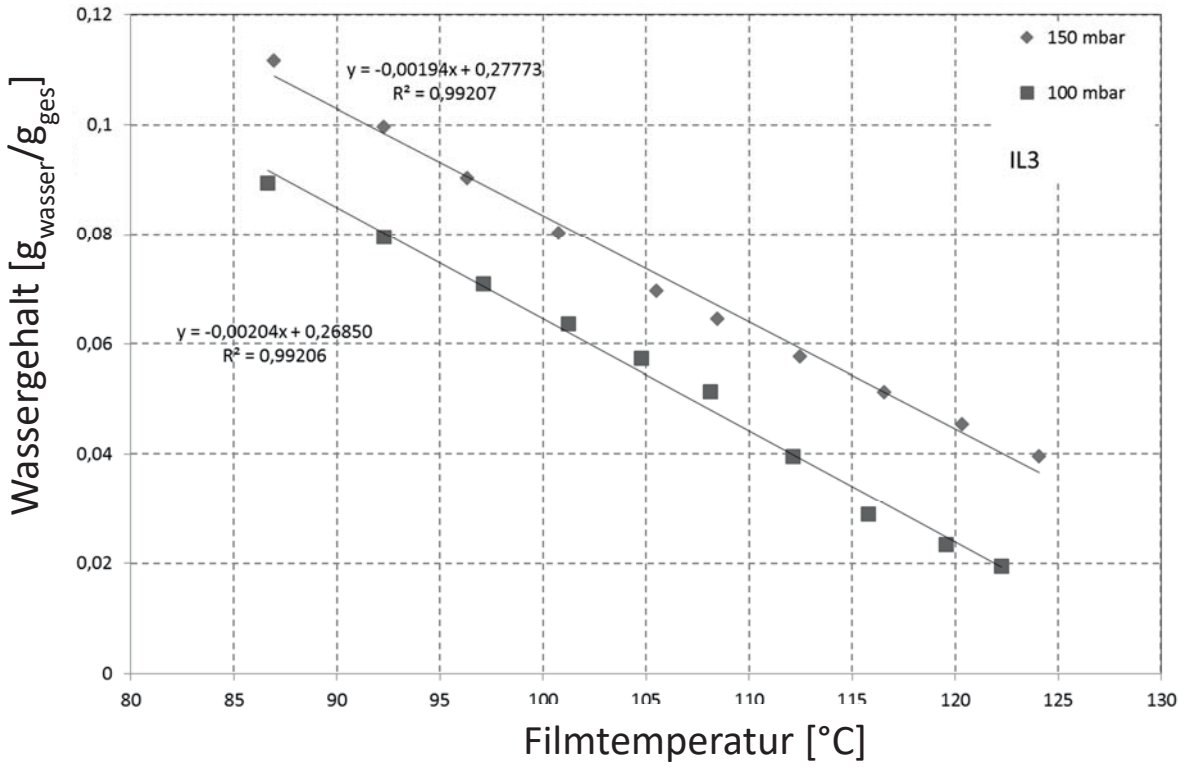

Abb. 4.8: Datenreduktion und lineare Interpolation für IL3

In Abbildung 4.8 ist die Datenreduktion für IL3 durchgeführt. Es zeigt sich ein Verlauf, der gut mit einer linearen Regression erfasst werden kann. Die Fehlerquadrate betragen lediglich 0,992. Hiermit kann das System für den jeweiligen Druck bereits gut beschrieben werden. Im Gegensatz zu IL2 zeigt sich hier ein nahezu paralleler Verlauf der beiden Wassergehaltsfunktionen für 100 und 150 mbar. Wie in Abbildung 4.8 bei der Gleichung für die Trendlinie zu erkennen ist, stimmen die Steigungen der beiden Funktionen mit 0,00204 für 100 mbar und 0,00194 bei 150 mbar (in Abbildung 4.8 gerundet auf jeweils 0,002) recht gut überein. Daher ist bei dieser IL im betrachteten Intervall eine gleichmäßige Abhängigkeit des Wassergehaltes vom Druck gegeben. Die Zusammenstellung der ermittelten Parameter ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Parameter der jeweiligen Druckstufen und IL

IL	p [mbar]	a [$g_{wasser}*g_{ges}^{-1}*K^{-1}$]	b [$g_{wasser}*g_{ges}^{-1}$]
1	200	-0,0012	0,191
	150	-0,0009	0,1341
	100	-0,0005	0,6841
	50	-0,0003	0,0397
2	100	-0,001	0,087
	50	-0,0002	0,0347
3	150	-0,00194	0,27773
	100	-0,00204	0,2685

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Nach Auswertung der jeweiligen Drücke wird im zweiten Schritt eine Gleichung ermittelt, mit der die Bestimmung des minimalen Wassergehaltes mit den Variablen „Druck" und „Temperatur" möglich ist. Dies erfordert eine Erweiterung und Vereinigung der bestehenden Gleichungen, so dass aus der daraus resultierenden Gleichung der Wassergehalt für vorgegebene Drücke und Temperaturen errechnet werden kann. Hierbei wird für jede IL eine Gleichung erzeugt. Diese Gleichung ermöglicht es, die Prozessbedingungen für einen Trocknungsprozess im Vorfeld festzulegen. Wenn sowohl Druck als auch Temperatur eine mögliche Variable darstellen, kann entweder eine vorhandene Wärmequelle benutzt und der Druck entsprechend angepasst werden, der Druck auf das Verfahren abgestimmt werden oder ein wirtschaftliches Optimum aus Temperatur und Druck eingestellt werden. Hierzu ist zu bemerken, dass sich je nach Prozess und vorhandener Infrastruktur (Heizdampf, Vakuumsysteme) unterschiedliche Optima für verschiedene Standorte ergeben können. Alle diese Randbedingungen können durch die Abbildung des Prozessraumes als eine Fläche betrachtet werden, welche in einem Koordinatensystem aus den drei Achsen „Druck", „Temperatur" und „Wassergehalt" dargestellt wird. Hierbei spannen Druck und Temperatur die Grundfläche auf, darauf steht als Hochachse der Wassergehalt.

Eine solche Darstellung wurde für alle drei betrachteten ILs für die jeweiligen Systemgrenzen erzeugt und ist in den folgenden Abbildungen 4.9 bis 4.11 dargestellt und beschrieben.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

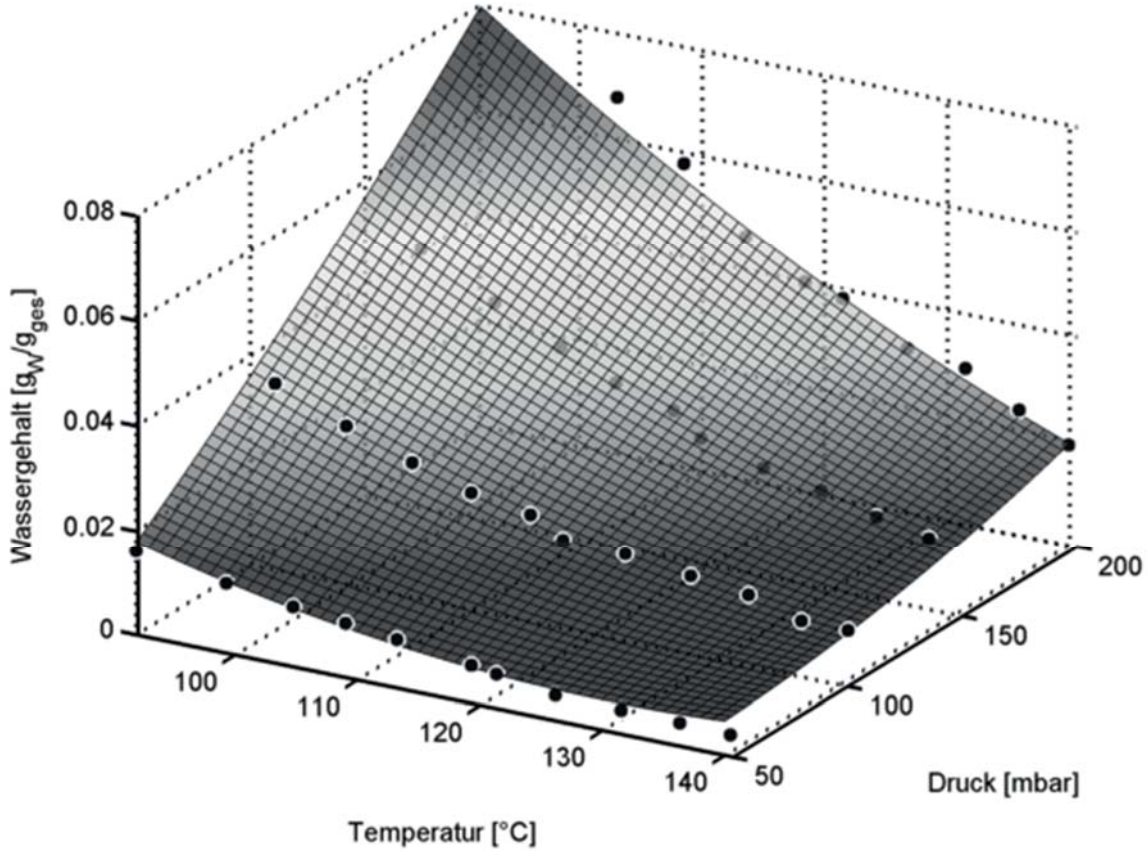

Abb. 4.9: Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL1

Abb 4.9 zeigt die aus den reduzierten Daten der Versuche mit IL1 erzeugte Fläche. Es ist zu erkennen, dass innerhalb der betrachteten Grenzen eine sinnvolle, zusammenhängende Fläche erzeugt wird. Hierbei liegt der tiefste Punkt erwartungsgemäß bei dem niedrigsten Druck (50 mbar) und der höchsten Temperatur (140 °C). Der Wassergehalt steigt dann mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck an, so dass in der Abbildung hinten der höchste Wassergehalt zu sehen ist. Es ist auch zu erkennen, dass Messpunkte sowohl über als auch unter der Fläche liegen. Dies zeigt, dass auch in den reduzierten Daten noch die statistische Messunsicherheit noch vorhanden ist und somit das Programm eine mathematische Optimierung vornimmt, die die Fehlerquadrate der Abstände aller Messpunkte zur Fläche minimiert.

Zusätzlich zur graphischen Darstellung der Fläche wird die beschreibende Funktion ausgegeben. Für IL1 wurde diese zu:

$$x_{w,IL1}[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}}] = 8{,}09 * 10^{-6}[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C^2}] * T^2 + 4{,}42[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*mbar^2}] * 10^{-7} * p^2 - 1{,}76[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C}] * 10^{-3} * T + 9{,}27[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*mbar}] * 10^{-4} * p + 9{,}58 * 10^{-2} \quad \text{(Gl. 4.2)}$$

bestimmt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Das Bestimmtheitsmaß für diese Beschreibung liegt bei $R^2=0{,}98$ und zeigt, dass das System innerhalb der untersuchten Grenzen mit der gefundenen Gleichung sehr genau beschrieben werden. Hier ist, wie auch für die folgenden gefundenen Gleichungen, anzumerken, dass die Gültigkeit lediglich innerhalb der experimentellen Grenzen sichergestellt werden kann. Anschaulich zeigt sich dieses daran, dass bei Anwendung der Gleichung außerhalb des experimentell abgesicherten Bereiches auch physikalisch nicht sinnvolle Werte erzeugt werden. Der Gültigkeitsbereich von Gl. 4.2 ist 50 mbar ≤ p ≤ 200 mbar und 90 °C ≤ T ≤ 140 °C.

Eine ähnliches Verhalten ist auch für die anderen betrachteten IL sichtbar und zeigt anschaulich, dass die hier vorgestellten Formeln lediglich in den betrachteten Grenzen sichere Vorausberechnungen des Wassergehaltes erlauben. Extrapolationen unterliegen einer steigenden Unsicherheit, je größer die Entfernung von den Grenzen ist.

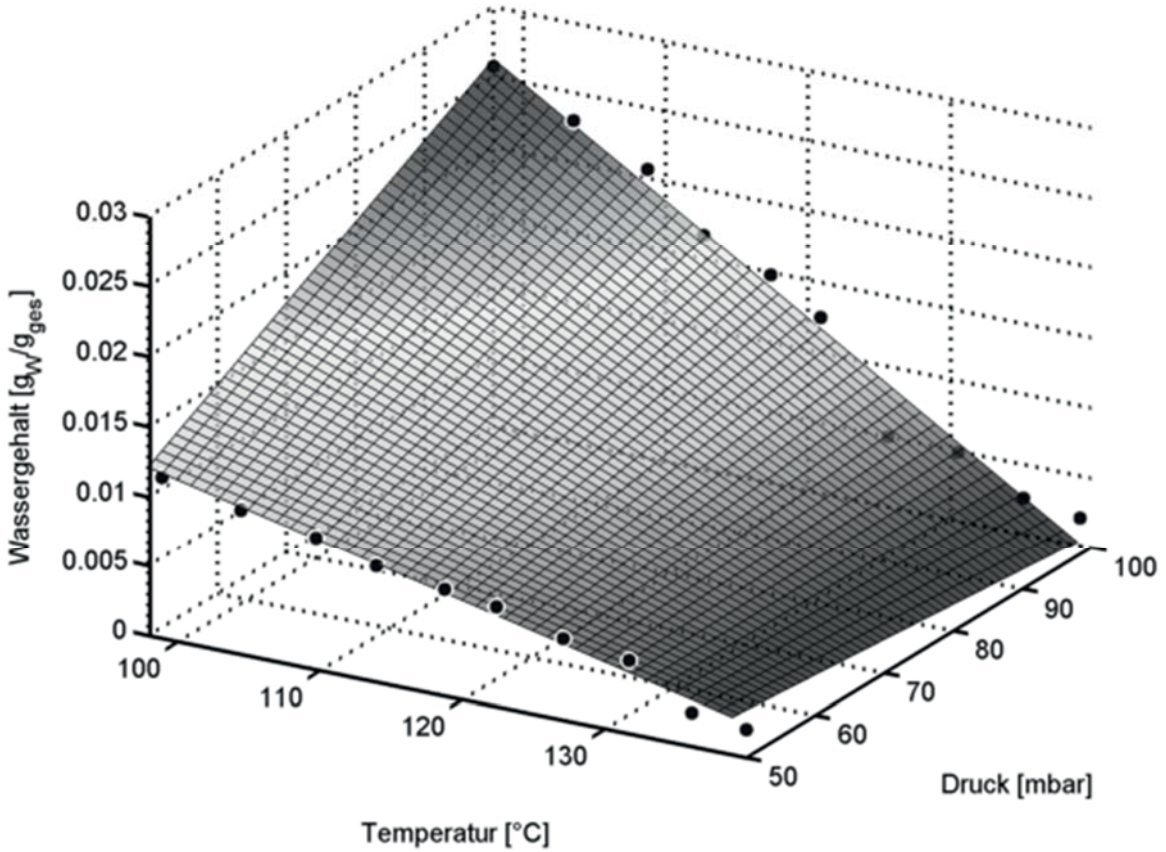

Abb. 4.10: Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL2

In Abbildung 4.10 ist die aus den Versuchsdaten von IL2 generierter Flächendarstellung zu sehen. Hierbei spannt sich die Fläche aus Versuchsdaten bei 50 und 100 mbar Druck auf. Höhere Drücke wurden nicht

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

betrachtet, da die Einstellung des stationären Zustandes bereits bei 150 mbar, also der nächsthöheren betrachteten Druckstufe, mehrere Stunden pro Temperaturstufe benötigte. Daher wurden Versuche in der verwendeten Technikumsanlage nicht weiter verfolgt. Eine sinnvolle und wirtschaftliche Anwendung der Ergebnisse bei höheren Drücken wird hier mittelfristig nicht gesehen, die Gleichgewichtsdaten sind für diese IL dann sinnvoller im Labormaßstab zu ermitteln.

Die erzeugte Fläche weist aber eine ähnliche erwartete Ausrichtung wie jene der IL1 auf. Der niedrigste Wassergehalt wird bei der höchsten Temperatur und dem geringsten Druck erzielt. Allerdings ist hier die Datengrundlage auf zwei Druckstufen beschränkt, daher kann die Fläche mit einem einfacheren Polynom beschrieben werden:

$$x_{W,IL2}\,[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}}] = -8{,}41[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C^2}] * 10^{-8} * T^2 - 8{,}07[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C*mbar}] * 10^{-6} * T * p + 1{,}93[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C}] * 10^{-4}T + 1{,}07[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*mbar}] * 10^{-4} * p - 2 * 10^{-2}$$

(Gl. 4.3)

Die Gleichung 4.3 ist gültig in den Grenzen 50 mbar ≤ p ≤ 100 mbar und 90 °C ≤ T ≤ 140 °C.

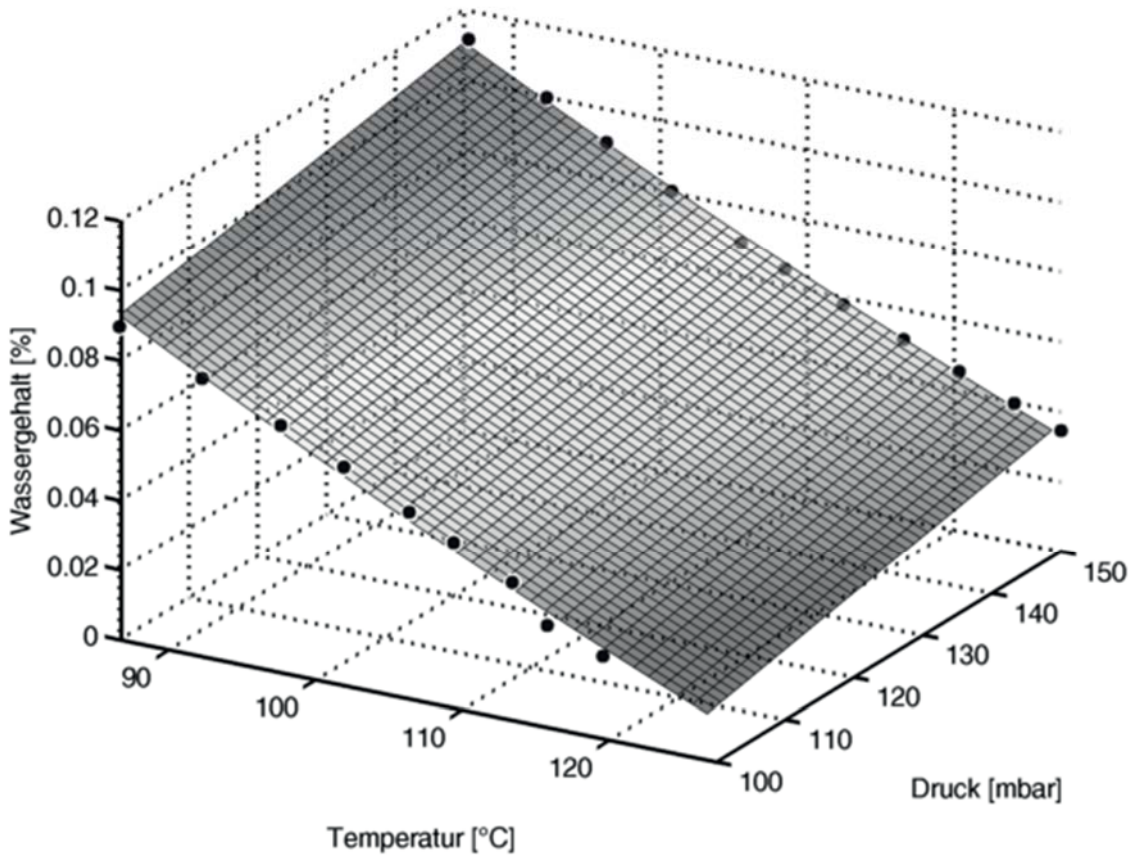

Abb. 4.11: Flächendarstellung der reduzierten Messergebnisse für IL3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die aus den Versuchen mit IL3 erzeugte Fläche ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Hierbei konnte wieder auf Daten aus drei Druckstufen zurückgegriffen werden, so dass der Bereich von 50 bis 150 mbar experimentell abgedeckt ist. Auch hier zeigt sich der gleich erwartete Verlauf der Fläche wie für die anderen IL. Die Fläche kann für diese IL mit der Formel:

$$x_{W,IL3}\left[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}}\right] = 6{,}29\left[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C^2}\right]*10^{-6}*T^2 - 3{,}48\left[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C}\right]*10^{-3}*T + 1{,}57\left[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*°C*mbar}\right]*10^{-6}*T*p + 2{,}19\left[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}*mbar}\right]*10^{-4}*p + 3{,}12[\frac{g_{Wasser}}{g_{ges}}]*10^{-1}$$

(Gl. 4.4)

beschrieben werden. Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung ist mit 100 mbar ≤ p ≤ 150 mbar und 90 °C ≤ T ≤ 130 °C.

Hierbei ist zu bemerken, dass ein etwas geringerer Temperaturbereich abgebildet werden konnte, da bei höheren Temperaturen eine Kristallisation der IL auftrat, die eine Weiterführung der Experimente verhinderte.

4.1.3 Vergleich der verwendeten IL

Es ist zu erkennen, dass alle Flächen eine ähnliche Form aufweisen, allerdings sollte zusätzlich dazu noch der erreichbare Wassergehalt der jeweiligen IL bei gleichen Bedingungen verglichen werden. Hier sind deutliche Unterschiede im Restwassergehalt zu erkennen. Als anschauliches Beispiel sind in Abbildung 4.12 die minimalen Wassergehalte aller drei IL bei 100 mbar aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass sich die Verläufe für IL1 und 2 im Temperaturbereich bis 120 °C sehr ähneln, danach kann jedoch IL2 auf niedrigere Wassergehalte entwässert werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

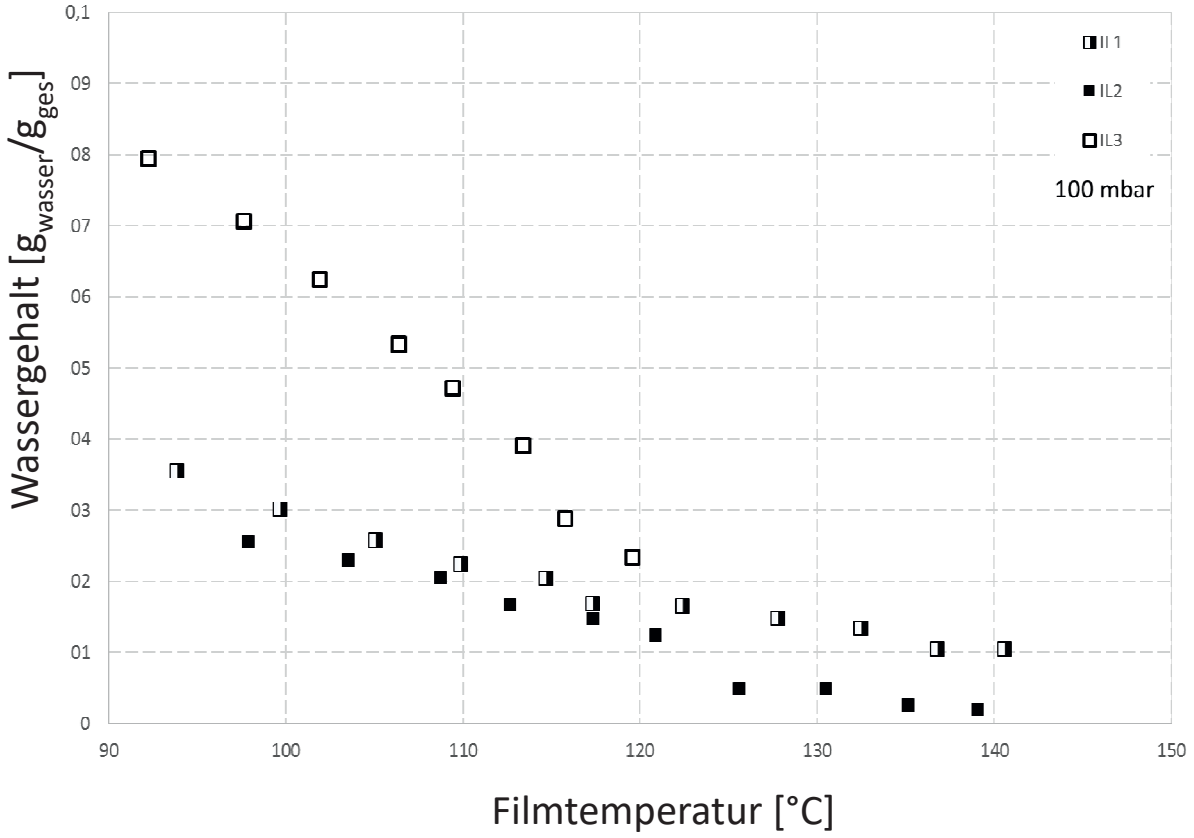

Abb. 4.12: Vergleich der minimalen Wassergehalte dreier IL bei 100 mbar

Bei IL3 liegen die minimalen Wassergehalte jedoch im gesamten Bereich deutlich oberhalb der anderen beiden IL, nähern sich bei 120 °C jedoch an. Da aber bei höheren Temperaturen bereits Kristalle ausfallen, konnten keine höheren Temperaturen versuchstechnisch erfasst werden. Da es sich bei IL2 und IL3 um imidazoliumbasierte IL handelt, die sich lediglich im Gegenion unterscheiden (IL2 Ethylsulfat; IL3 Methylphosphonat) kann daraus geschlossen werden, dass die Art und Größe des Gegenions einen signifikanten Einfluss auf den minimalen Wassergehalt haben kann. In Abbildung 4.12 im Bereich bis ca. 110 °C ist der erreichte minimale Wassergehalt der IL3 immer mindestens doppelt so hoch wie der von IL2.

Bei IL1 handelt es sich um eine ammoniumbasierte IL, die ebenfalls, wie bereits IL2, ein schwefelbasiertes Gegenion (Methylsulfonat) aufweist. Der Verlauf ist hierbei bis 120 °C nahezu deckungsgleich, erst bei höheren Temperaturen spreizt sich der Verlauf auf und IL2 kann auf geringere Wassergehalte entwässert werden.

Weiterhin ist zu erkennen, dass sich trotz der großen Unterschiede im erreichbaren Wassergehalt bei niedrigen Temperaturen, alle drei IL bei ca. 120 °C auf ähnliche Werte entwässern lassen.

Als Vergleich seien hier in Tabelle 4.2 die aus den Gleichungen berechneten Wassergehalte bei 100 mbar und 120 °C dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 4.2: Berechnete Wassergehalte der drei IL bei 100 mbar und 120 °C

Ionische Flüssigkeit	Gleichgewichtswassergehalt [g_{wasser}/g_{ges}]
IL1	0,0155
IL2	0,0122
IL3	0,0250

Zwar fällt auf, dass die Wassergehalte von IL1 und IL2 sehr ähnlich ausfallen und IL3 ca. 0,01 g_{wasser}/g_{ges} darüber liegt, mit Hinblick auf industriell mögliche Anfangswassergehalte von über 0,1 g_{wasser}/g_{ges} ist die ermöglichte Reduktion doch als sinnvoll einzustufen.

Am Beispiel der drei betrachteten IL ist zu erkennen, dass bisher ein einfacher Zusammenhang zwischen strukturellem Aufbau, vorhandenen Atomen und funktionellen Gruppen zum erzielbaren Wassergehalt besteht, dieser aber auf Grund der geringen Datenbasis in dieser Arbeit lediglich deskriptiv und komparativ betrachtet werden kann. Eine systematische Analyse wird ebenfalls als wichtig angesehen und kann sowohl dem Verständnis von IL-Wasser-Mischungen dienen, als auch beim Design von IL hilfreich sein, um eine bedarfsgerechte Entwässerbarkeit zu erreichen.

So kann hier festgestellt werden, dass bei 100 mbar der erreichbare minimale Wassergehalt mit folgender Reihung der IL kleiner wird:

- IL3
- IL1
- IL2

Wird also eine IL für eine industrielle Verwendung gesucht, die sich leicht auf niedrige Wassergehalte entwässern lässt, ist IL2 von den drei untersuchten die beste Wahl. Welche anderen verfahrenstechnischen oder apparativen Vor- und Nachteile durch die Wahl dieser IL entstehen, muss im jeweiligen Einzelfall geprüft werden. Daher sollen die minimalen Wassergehalte auch hierbei nicht allein als Kriterium dienen. Vielmehr muss immer eine Abwägung erfolgen, welcher Aufwand welchem Nutzen entgegensteht. Hierzu können die oben aufgeführten Gleichungen 4.2 bis 4.4 benutzt werden. Mit ihnen kann für verschiedene Prozessbedingungen der minimale Wassergehalt errechnet werden. Ein möglicher Weg einer Optimierung wäre dann der in Abbildung 4.13 dargestellte Ablauf für einen Trocknungsschritt einer IL, der in einen bereits bestehenden Prozess an einem Standort mit bestehender Heizdampf- und Vakuumversorgung eingebunden werden soll:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

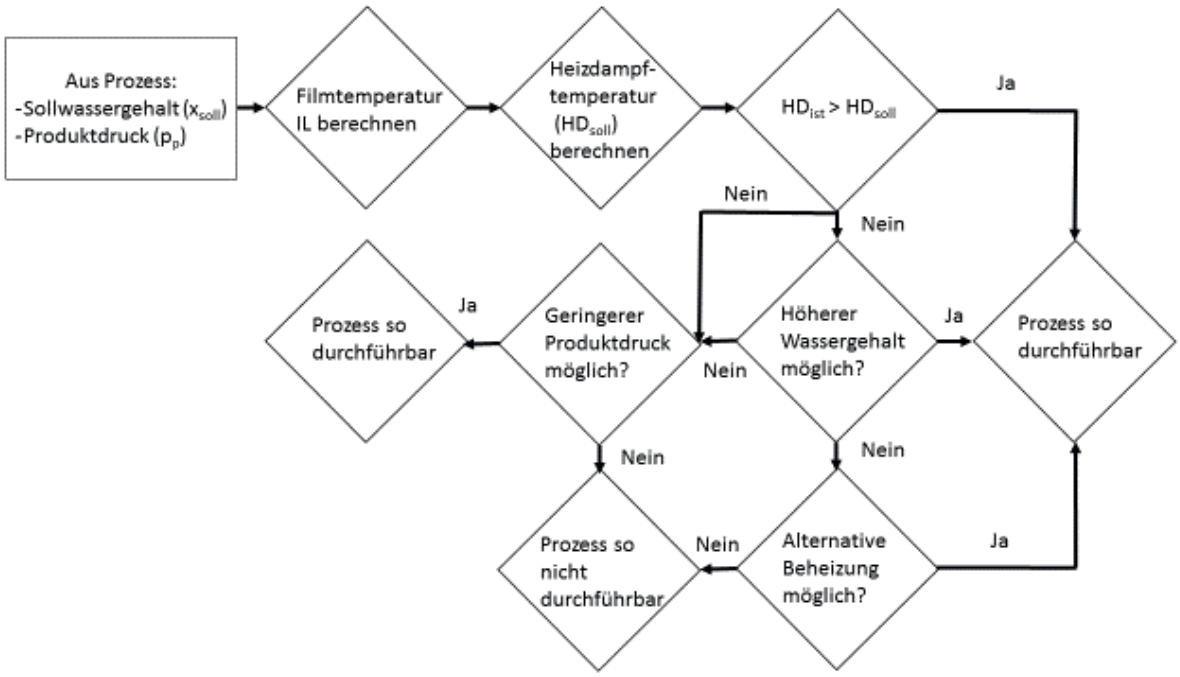

Abb. 4.13: Verfahrensoptimierung mittels der Gleichungen zum Soll-Wassergehalt

Dieses Schema kann natürlich je nach verfahrenstechnischen oder apparativen Vorgaben entsprechend abgewandelt werden. Als wichtig herauszustellen ist hier, dass mittels dieser Gleichungen zum ersten Mal eine grundlegende Abschätzung des Entwässerungsschrittes in einem Verfahren erfolgen kann, da einerseits durch die Festlegung von Druck und Temperatur die Betriebskosten kalkuliert werden können (hier vor allem durch Heizdampfdruck, Heizöltemperaturstufe, Kondensatortemperatur wenn benötigt, so wie durch die Aufwendungen für das Vakuum), als auch über Bilanzen die Apparategrößen von Verdampfer und Kondensator. Hierzu dienen ebenfalls die im weiteren Verlauf beschriebenen Konti-Versuche, Auswertung in Bezug auf die Apparateleistungsfähigkeit (vgl. Kapitel 4.5.1) bei der Entwässerung sowie Betrachtungen zum Wärmeübergang von der Verdampferwand in das zu trocknende Gemisch (vgl. Kapitel 4.5.2).

In der Literatur sind bereits ähnliche Versuche durchgeführt. Diese wurden analog der Ergebnisse in Kapitel 4.1.2 dargestellt, allerdings wurden diese Messungen mit vorbereiteten Mischungen durchgeführt, nicht in situ im Gleichgewicht gemessen. Hierbei wurden Abweichungen durch Veränderungen im Wassergehalt festgestellt. Beispielhaft sind hier Ergebnisse von Rodriguez und Brennecke [Rodriguez, et al., 2006] dargestellt:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

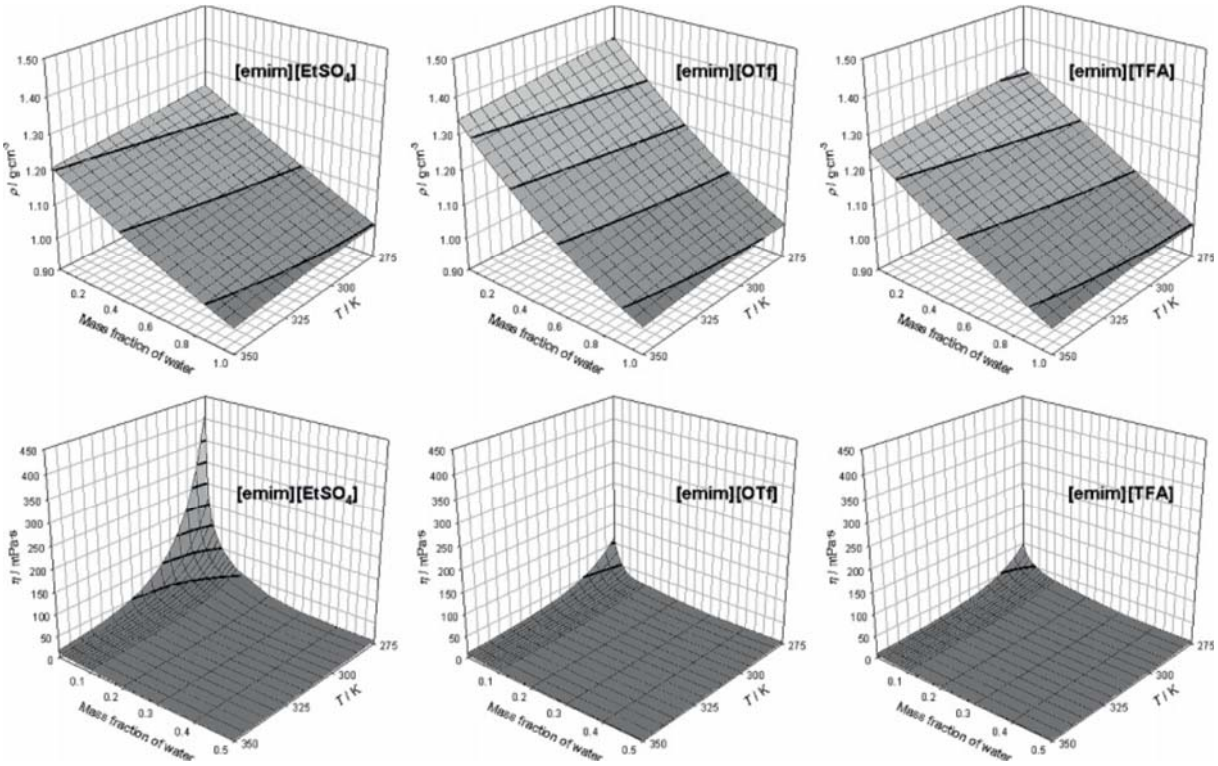

Abb. 4.14: Ergebnisse von Rodriguez und Brennecke [Rodriguez et al., 2006]

Es zeigen sich ähnliche Verläufe, der Trend bei der Entwicklung der Viskosität bei Variation von Temperatur und Wassergehalt konnte ebenso gefunden werden und scheint für alle untersuchten IL ähnlich zu verlaufen, wenngleich die Ausprägung unterschiedlich stark ausfällt, vgl. auch Kapitel 4.4.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2 Batchexperimente im Rührkessel

4.2.1 Darstellung der experimentellen Ergebnisse

Parallel zu den Experimenten im Fallfilmverdampfer wurden die stationären Zustände in einer kleineren Siedeblasenapparatur, technisch gesehen einem Rührkessel, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, überprüft. Ziel dieser Versuche war es, mögliche Abweichungen zum Fallfilmverdampfer aufzudecken und gegebenenfalls Gründe dafür darzulegen.

Hierbei wurden selektiv Druck- und Temperaturstufen experimentell erfasst, um den gleichen Bereich wie die Versuche im Fallfilmverdampfer abdecken zu können. Dazu wurde die Bulktemperatur der Siedeblase verwendet, da diese das Analogon zur Filmtemperatur darstellt.

Für die einzelnen IL ergaben sich dabei folgende in den Abbildungen 4.15 bis 4.17 dargestellte minimalen Wassergehalte.

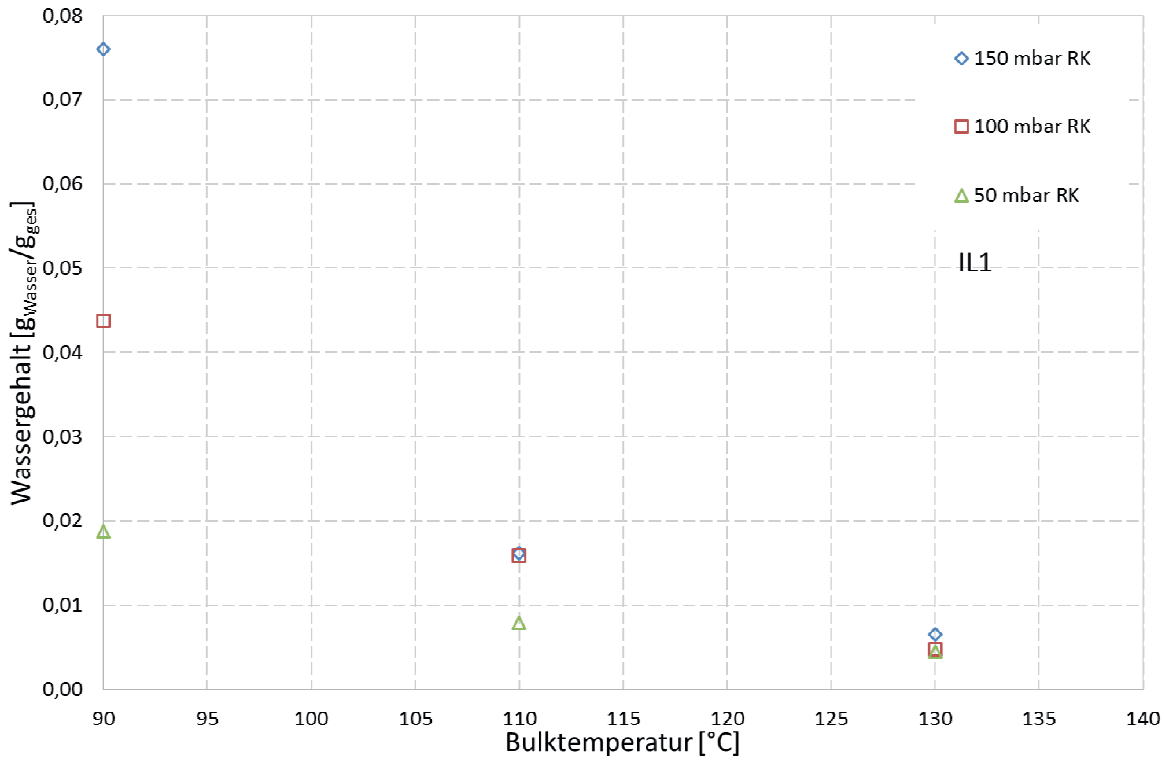

Abb. 4.15 stationäre Wassergehalte für IL1 im Rührkessel

In Abbildung 4.15 sind die minimalen Wassergehalte von IL1 im Rührkessel aufgetragen. Der Verlauf ist durch zweierlei Verhalten gekennzeichnet. Zum einen nimmt das Wassergehalt mit steigender Temperatur ab, zum anderen verringert sich der Wassergehalt mit Absenkung des Druckes. Beides ist erwartet worden und konnte analog dazu auch im Fallfilmverdampfer beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.1). Bei IL1 ist auffällig, dass sich die weite

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Spreizung bei 90 °C, mit Wassergehalten von 0,076 g_{Wasser}/g_{ges} bei 150 mbar bis zu 0,019 g_{Wasser}/g_{ges} bei 50 mbar zeigt, bei 130 °C aber die Wassergehalte aller drei Druckstufen nahezu deckungsgleich werden (0,006 bis 0,008 g_{Wasser}/g_{ges}). Damit zusammenhängend ist deutlich zu sehen, dass die Temperatur bei hohen Drücken eine größere Wassergehaltsabsenkung ermöglicht. In diesem Fall würde bei 130 °C auch ein Druck von 150 mbar ausreichen, eine weitere Druckabsenkung ergäbe hier keine nennenswerte Verringerung des Wassergehaltes.

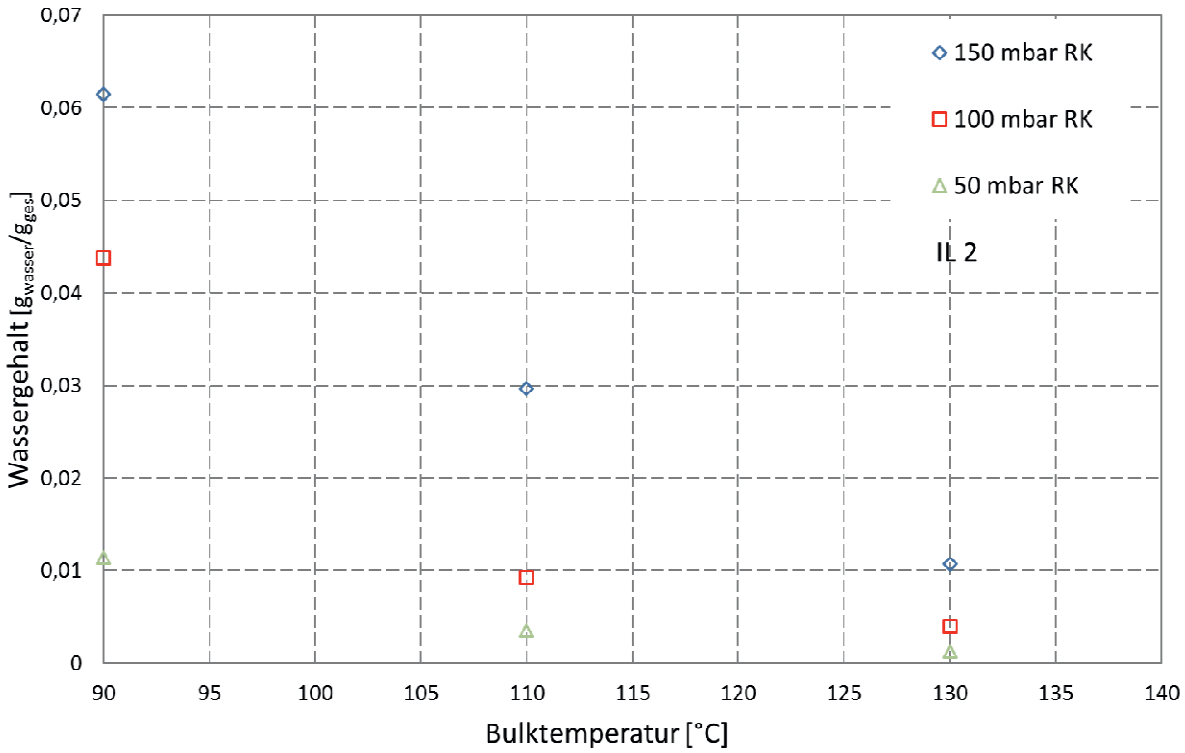

Abb. 4.16 Minimale Wassergehalte für IL2 im Rührkessel

Der Verlauf der drei Druckstufen bei IL2, in Abbildung 4.16 dargestellt, weist einen erwarteten ähnlichen Verlauf zu den Versuchen mit IL1 im Rührkessel und zu den Fallfilmverdampfer Experimenten mit IL2 auf. Allerdings liegen die minimalen Wassergehalte bei 90 °C für jede Druckstufe unterhalb der Werte für IL1. Die Temperatur hat bei höherem Druck auch bei dieser IL einen größeren Einfluss, die Werte sinken schneller ab und erreichen dann bei 130 °C für 150 mbar einen Wassergehalt von 0,011 g_{Wasser}/g_{ges}. Bei 50 mbar ist der Wassergehalt bereits bei 90 °C nur noch knapp über 0,01 g_{Wasser}/g_{ges}, also leicht über 1 %. Eine Steigerung der Temperatur bis auf 130 °C reduziert den Wassergehalt noch auf 0,0009 g_{Wasser}/g_{ges}. Dies stellt zwar relativ eine Reduktion auf ein Zehntel des Startwertes dar, ist aber im Vergleich zur 150 mbar Druckstufe, bei der die Absenkung von 0,06 auf 0,011 g_{Wasser}/g_{ges} erfolgte, als absolute Verringerung deutlich weniger effektiv.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

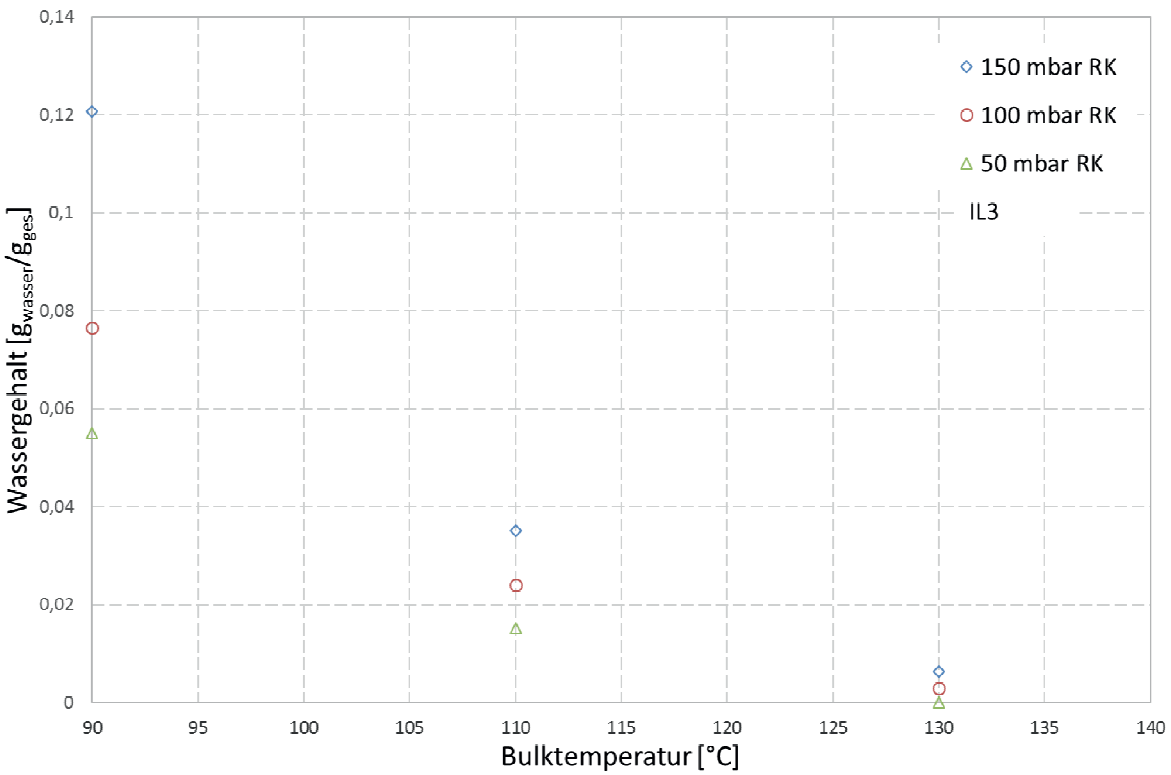

Abb. 4.17 Minimale Wassergehalte für IL3 im Rührkessel

Auch bei IL3 ist ein ähnlicher Verlauf zu finden. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Es zeigt sich ein eher linearer Verlauf mit einem geringeren Einfluss des Druckes auf den minimalen Wassergehalt im stationären Zustand. Bei 90 °C sind die gemessenen Wassergehalte alle im Bereich von 0,055 bis 0,077 g_{Wasser}/g_{ges}, also einer Differenz von 0,022 g_{Wasser}/g_{ges}. Bei 130 °C liegen die Wassergehalte zwischen 0,005 und 0,001 g_{Wasser}/g_{ges}, womit sich eine Differenz von 0,004 g_{Wasser}/g_{ges} ergibt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2.2 Vergleich der Rührkesselversuche mit den Fallfilmverdampferergebnissen

Der Vergleich der Versuche im Fallfilmverdampfer mit denen im Rührkessel ist in den folgenden Abbildungen 4.18 bis 4.20 dokumentiert.

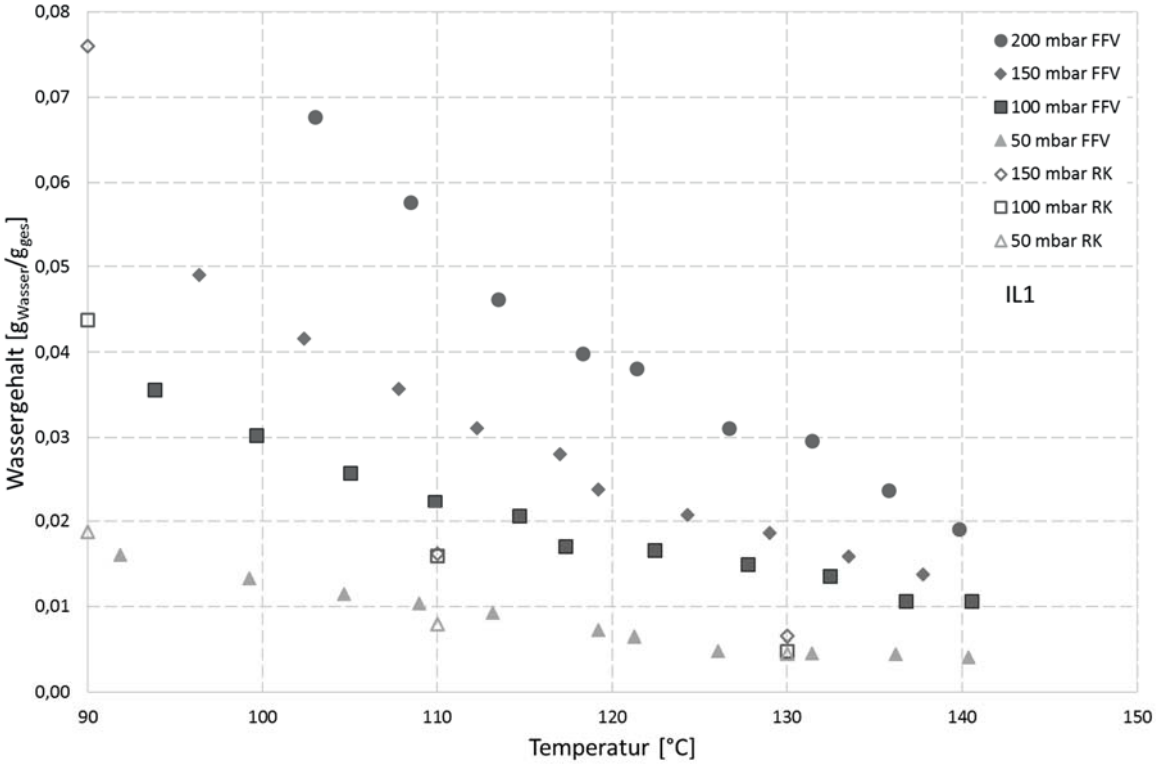

Abb. 4.18 Vergleich der minimalen Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL1

In Abbildung 4.18 ist der Vergleich der Versuche im Rührkessel und Fallfilmverdampfer für IL1 dargestellt. Ein gemeinsamer Trend ist erkennbar, allerdings zeigen sich Unterschiede in den erreichbaren Wassergehalten je nach Apparat. Liegen die Werte für 90 °C für beide Apparate noch im erwarteten Bereich, so ist bereits bei 110 °C für 100 und 150 mbar eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Wassergehalten beim Rührkessel zu sehen. Dieser Trend setzt sich auch bei 130 °C fort. Für die Versuche bei 50 mbar ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit. Hierzu sind in Tabelle 4.3 die Ergebnisse der Rührkesselversuche mit den Werten gemäß Gl. 4.1 verglichen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 4.3: Vergleich von Gl. (4.1) und Rührkessel für IL1

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Wassergehalt [g/g] FFV	Wassergehalt [g/g] RK	Differenz [g/g]	Abweichung [%]
50	90	0,019	0,019	0	0,00
50	110	0,009	0,008	0,001	-11,11
50	130	0,006	0,005	0,001	-16,67
100	90	0,038	0,044	-0,006	15,79
100	110	0,021	0,016	0,006	-23,81
100	130	0,011	0,005	0,006	-54,55
150	90	0,059	0,076	-0,017	28,81
150	110	0,036	0,016	0,02	-55,56
150	130	0,019	0,007	0,012	-63,16

Die Tabelle bildet die absolute Differenz und die prozentuale Abweichung ab. Hierbei ist der Wert aus Gl. (4.1) zu 100 % gesetzt. Es ist hier zu erwähnen, dass bei niedrigen absoluten Werten die prozentuale Abweichung vergleichsweise groß wird, auch wenn die absolute Differenz durchaus im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Dies kann am Beispiel der Wertepaare für p = 50 mbar und T = 130 °C sowie p = 100 mbar und T = 90 °C gezeigt werden. Hier liegt die absolute Differenz im ersten Fall bei 0,001 g_{Wasser}/g_{ges}, die Abweichung bei ca. 20 %. Im zweiten Fall liegt die Differenz bei 0,006 g_{Wasser}/g_{ges}, also deutlich höher, die Abweichung aber lediglich bei ~15 %. Es ist also nicht allein die prozentuale Abweichung aussagekräftig, diese sollte immer in Bezug gesetzt werden zur absoluten Differenz.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

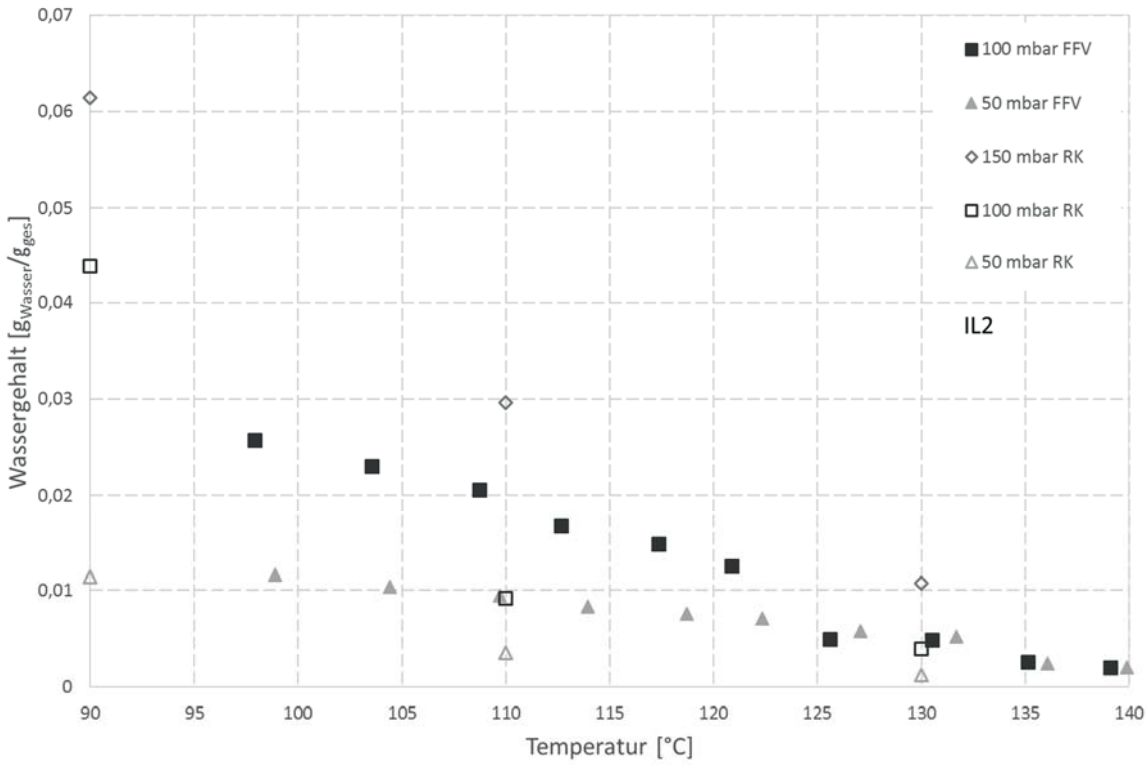

Abb. 4.19 Vergleich der minimalen Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL2

In Abbildung 4.19 ist dargestellt, welche Wassergehalte sich in Rührkessel und Fallfilmverdampfer mit IL2 erzielen lassen. Hier zeigt sich derselbe Trend wie bereits bei IL1. Im Rührkessel ist der erreichbare Wassergehalt in den meisten Fällen geringer als im Fallfilmverdampfer. Dies ist auch in Tabelle 4.4 an den Vorzeichen der Differenz und der Abweichung zu sehen. Ein positiver Wert bedeutet einen niedrigeren Wassergehalt im Fallfilmverdampfer als im Rührkessel. Da für 150 mbar im Fallfilmverdampfer keine experimentellen Ergebnisse vorliegen sind diese Werte nicht Teil des Vergleichs.

Tabelle 4.4: Vergleich von Gl. (4.2) und Rührkessel für IL2

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Wassergehalt [g/g] FFV	Wassergehalt [g/g] RK	Differenz [g/g]	Abweichung [%]
50	90	0,014	0,011	0,003	-18,30
50	110	0,009	0,004	0,006	-62,27
50	130	0,005	0,001	0,004	-74,04
100	90	0,031	0,044	-0,013	40,28
100	110	0,019	0,009	0,009	-50,48
100	130	0,006	0,004	0,002	-33,23

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

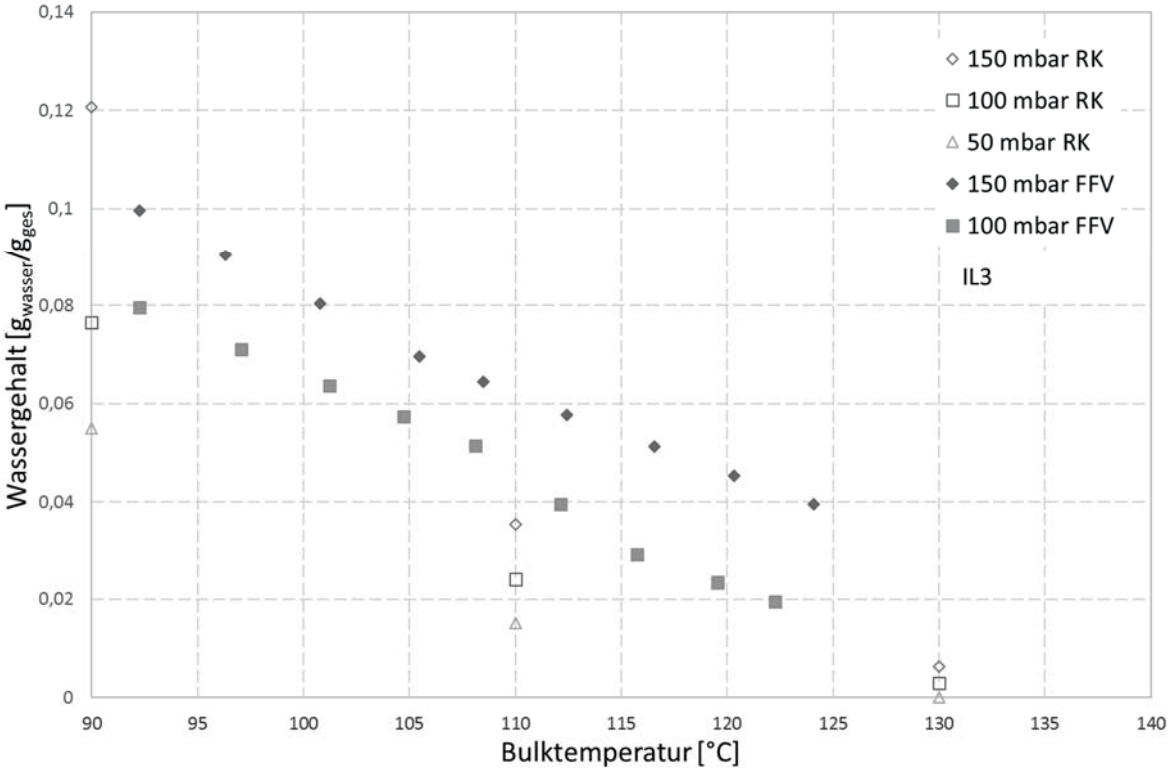

Abb. 4.20 Vergleich der minimalen Wassergehalte im Fallfilmverdampfer und Rührkessel für IL3

In Abbildung 4.20 ist der Vergleich für IL3 dargestellt. Auch hier zeigt sich deutlich, dass sich die im Fallfilmverdampfer erreichten minimalen Wassergehalte von denen im Rührkessel unterscheiden. Für alle Versuche kann festgestellt werden, dass auch hier im Rührkessel niedrigere Wassergehalte erreicht werden, einzig der Messpunkt bei 90 °C und 150 mbar liegt im Rührkessel oberhalb der Messwerte für den Fallfilmverdampfer. Weiterhin legt eine Extrapolation der 100 mbar Versuche nahe, dass auch hier der Wassergehalt des Rührkessels für 130 °C in Näherung erreicht würde. Die Benutzung der Gleichung 4.3 liefert hierfür einen Erwartungswert von 0,007 g_{Wasser}/g_{ges}, der Rührkesselversuch liefert einen Wassergehalt von 0,003 g_{Wasser}/g_{ges}. Damit würde der Rührkesselversuch auch hier unterhalb des Fallfilmverdampfers liegen, allerdings vergleichsweise knapp. Auch bei IL3 ist zu sehen, dass für hohe Temperaturen (130 °C) die Wassergehalte für den Rührkessel dicht übereinanderliegen. Der Bereich liegt hier zwischen 0,005 und 0,002 g_{Wasser}/g_{ges}, was einer Differenz von 0,003 g_{Wasser}/g_{ges} entspricht. Im Vergleich hierzu liegt die Differenz bei 90 °C bei 0,066 g_{Wasser}/g_{ges} (0,121 und 0,055 g_{Wasser}/g_{ges}). Damit kann für die Rührkesselversuche für IL3 der selbe Trend wie bei IL1 festgestellt werden. Bei hohen Temperaturen erbringt eine Absenkung des Druckes kaum noch eine Verringerung des Wassergehaltes. Interessanterweise ist hier zu beobachten, dass IL1 und IL3 ähnliches Verhalten zeigen. Diese IL unterscheiden sich im Aufbau komplett. IL1 ist eine ammoniumbasierte IL mit Methylsulfonat als

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Gegenion. IL3 ist, wie IL2 auch, eine 1-Ethyl-3-Methylimidazolium IL. Hier wäre daher eher ein ähnliches Verhalten von IL2 und IL3 zu vermuten. Als eine mögliche Ursache kann das Gegenion in Betracht gezogen werden, bei IL1 ist dies Methylsulfonat, bei IL3 Methylphosphonat. Beide Ionen sind im Vergleich zum Ethylsulfat bei IL2 kompakter und kleiner.

Auch für IL3 wurde mit Tabelle 4.5 ein tabellarischer Vergleich erstellt. Da für T = 130 °C keine Messwerte aus dem Fallfilmverdampfer vorliegen, wurde hier kein Vergleich gezogen. Auch hier zeigt sich, wie bei den IL davor, dass Modell und Rührkesselmesswerte sich zum Teil deutlich prozentual unterscheiden. Werden die Daten für T = 130°C nicht betrachtet liegen noch Abweichungen von bis zu 50 % vor. Allerdings ist auch hier wieder die absolute Differenz mit zu betrachten.

Tabelle 4.5: Vergleich von Gl (4.3) und Rührkessel für IL3

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Wassergehalt [g/g] FFV	Wassergehalt [g/g] RK	Differenz [g/g]	Abweichung [%]
100	90	0,085	0,075	0,010	-12,04
100	110	0,045	0,024	0,021	-46,62
100	130	0,007	0,003	0,003	-50,00
150	90	0,109	0,121	-0,011	10,51
150	110	0,068	0,035	0,033	-48,59
150	130	0,029	0,006	0,024	-80,76

Generell kann für den Vergleich von Fallfilmverdampfer und Rührkessel gesagt werden, dass im Rührkessel meist niedrigere Wassergehalte erzielt werden konnten. Mögliche Gründe hierfür werden in folgenden Bereichen vermutet:

- Apparative Unterschiede:
  Die Weglänge zwischen der Fluidoberfläche und dem Kondensator ist beim Fallfilmverdampfer konstruktionsbedingt wesentlich länger. Da bei geringen ausdampfenden Wasservolumina durch die Kondensation der Druck dort lokal kaum absinkt, ist hier die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten zu vermuten. Da dieser Gradient mit zunehmender Lauflänge immer größer wird, kann dies im größeren Fallfilmverdampfer dazu führen, dass der Wassergehalt der Dampfphase oberhalb der Flüssigkeit größer ist als am Kondensator. Zusätzlich dazu ist auch der freie Querschnitt für den Dampf zu nennen. Der Querschnitt ist im Fallfilmverdampfer ebenfalls wesentlich größer als in der Rührkesselapparatur. Daher ist die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes im Fallfilmverdampfer niedriger als im Rührkessel. Dies fördert die Bildung des Gradienten und es kann zusätzlich durch Wärmeverluste an die Umgebung zur vorzeitigen Kondensation kommen. Das Kondensat verbleibt dann in den Rohrleitungen oder läuft kontinuierlich in die flüssige Phase

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

zurück, so dass es nicht am Kondensator W1 und damit am Kondensatsammelbehälter B4 (s. Abb. 3.1) ankommt. Auf Grund der apparativen Ausführung des Rührkessels kann lediglich Kondensat, welches auf der Innenseite der Siedeblase entsteht, zurück in die Flüssigkeit laufen, sämtliches andere Kondensat gelangt in den Kondensataustrag und bleibt von der IL-Wasser-Mischung getrennt.

- Fluiddynamische Ursachen:
  Es wurde erwartet, dass die Entwässerung im Fallfilmverdampfer gleiche Wassergehalte zu den Rührkesselversuchen erzielt, da das Gleichgewicht lediglich von Temperatur und Druck beeinflusst wird, nicht jedoch direkt von der Apparatur. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass das erwärmte Fluid nach Verlassen des Fallfilmrohres im Phasentrenner auf Grund von thermischen Verlusten an die Umgebung wieder etwas abkühlt und wieder Flüssigkeit aus der Dampfphase aufnimmt. Auch kann hier Dampf an der Wand kondensieren und sich wieder mit der fluiden Phase mischen.
  Weiterhin wurde hier erwartet, dass ein stationärer Zustand im Fallfilmverdampfer schneller erreicht wird als im Rührkessel. Dies konnte bei allen Versuchen bestätigt werden. Ein stationärer Zustand im Fallfilmverdampfer konnte je nach Druck, Temperatur und IL für die durchgeführten Versuche in Versuchszeiten zwischen 90 Minuten und drei Stunden erreicht. Versuche die signifikant länger zum Erreichen des stationären Zustands benötigten, z.B. p = 150 mbar für IL2, wurden im Fallfilmverdampfer nicht durchgeführt. Die Versuchszeit zur Erreichung einer Gleichgewichtstufe im Rührkessel lag in allen Fällen bei mehr als sechs Stunden. Hierzu muss angemerkt werden, dass die Fluidvolumina in den jeweiligen Apparaten unterschiedlich waren. Im Fallfilmverdampfer wurden etwa fünf Liter IL-Wasser-Gemisch entwässert, im Rührkessel wurden ca. 0,5 Liter verwendet. Versuche zur vergleichenden Dimensionierung wurden nicht durchgeführt, dies war nicht das primäre Ziel dieser Arbeit. Es kann jedoch auf Grund der vorhandenen Daten die fundierte Vermutung getroffen werden, dass eine Entwässerung im Fallfilmverdampfer deutlich schneller abläuft, der minimale Wassergehalt früher erreicht wird. Für die vorliegenden Versuche kann folgendes Beispiel dieses anschaulich darstellen:
  Für die Entwässerung von fünf Litern IL2-Wasser-Gemisch bei p = 100 mbar und T = 130 °C, welches bereits mit 90 °C vorliegt und dann bei 130 °C entwässert wird, benötigt die Einstellung des stationären Zustandes im Fallfilmverdampfer unter Auslassung der Zwischenschritte ca. 150 Minuten. Bei Verwendung der vorhandenen Rührkesselapparatur wären zehn Ansätze mit jeweils sechs Stunden notwendig. In diesem Beispiel würden also 150 Minuten im Fallfilmverdampfer 60 Stunden im Rührkessel gegenüberstehen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Selbst bei der Annahme, dass mit einem größeren Rührkessel lediglich dieselbe Zeit benötigt würde, würde sich die Zeit im Rührkessel damit auf sechs Stunden verkürzen. Somit kann die Entwässerung im Fallfilmverdampfer immer noch 2,4-mal schneller erfolgen.

- Thermische Ursachen:
  Im Fallfilmverdampfer wird ein dünner Film auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Dabei ist es möglich, die Wandtemperatur lediglich leicht oberhalb der Filmtemperatur zu halten. Im Rührkessel wurde die Bulktemperatur als Referenz zur Filmtemperatur genutzt. Allerdings muss beim Rührkessel die Wandtemperatur deutlich über der Bulktemperatur liegen, da wesentlich mehr Fluid zwischen Wand und Messstelle liegt. Daher ist es möglich, dass die wandnahen Bereiche des Fluids auf einer höheren als der Bulktemperatur entwässert wurden. Dies sollte durch Rühren vermindert werden, kann aber nicht komplett ausgeschlossen werden. Eine lokal höhere Temperatur kann zu einem niedrigeren Wassergehalt führen und so die gefundenen Ergebnisse erklären. Eine Verringerung der Flüssigkeitsmenge im Rührkessel war jedoch nicht praktikabel, da hierdurch zum einen die auszudampfende Wassermenge so klein wird, dass eine Detektion des Gleichgewichtszustandes sehr schwierig wird, zum anderen ist eine minimaler Füllstand notwendig, um eine Durchmischung durch den Rührer zu ermöglichen.

- Stoffliche Ursachen:
  Im Fallfilmverdampfer konnten nicht für alle Druck- und Temperaturstufen bei allen IL Daten erzeugt werden. Die Gründe hierfür liegen in dem Verhalten der jeweiligen IL begründet. Eine Entwässerung bei p = 150 mbar erwies sich im Fallfilmverdampfer als nicht zielführend, da die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes sich auf mehrere Stunden verlängerte. Da für eine Entwässerung eine lange Belegung des Apparates nötig wäre sowie ein signifikant steigender Einsatz an Energie, da thermische Verluste an die Umgebung ausgeglichen werden müssen, wurde eine industrielle Anwendung für diesen Fall nicht gesehen. Die Ermittlung der Gleichgewichtswassergehalte wurde daher lediglich im Rührkolben durchgeführt. Für IL3 konnte im Fallfilmverdampfer die Druckstufe p = 50 mbar nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Hierbei kann es zum Auskristallisieren der IL. Die IL lag danach komplett als Feststoff vor, eine Entwässerung war danach nicht möglich, da die Kristalle nicht pumpbar sind. Dieser Effekt konnte beim Rührkessel nicht beobachtet werden, daher wird hierfür der Energieeintrag durch Scherung in der Pumpe als Auslöser betrachtet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Probennahme und Analyse wurde in beiden Fällen auf gleiche Weise durchgeführt, daher kann ein signifikanter Einfluss der Probenahme ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass viele nicht direkt kontrollierbare und schlecht vergleich- und reproduzierbare Faktoren den Wassergehalt in den jeweiligen Versuchsanlagen beeinflussen. Daher ergeben sich Unterschiede im minimalen Wassergehalt. Diese Unterschiede im Wassergehalt sind jedoch nicht so signifikant unterschiedlich, als dass die generelle Tauglichkeit der Messungen in Frage gestellt ist. Hier könnten weiterführende Analysen sinnvoll sein, die sich gezielt mit dem Einfluss der jeweiligen Parameter befassen. In Hinblick auf die industrielle Applikation der Entwässerung wäre es aus Sicht dieser Ergebnisse sinnvoll, für den zu verwendenden Fallfilmverdampfer im Vorfeld Messungen zum Gleichgewichtswassergehalt zu machen, um Verschiebungen durch individuelle apparative Gegebenheiten festzustellen. Dies ist auch eine sinnvolle Maßnahme für eine kontinuierliche Entwässerung, welche im Kapitel 4.5 betrachtet wird. Für eine kontinuierliche Entwässerung muss als Ausgangspunkt immer der niedrigste erreichbare Wassergehalt im Batch bekannt sein, um als Referenz zu dienen.

4.3 Viskosität als Prozessführungsgröße

Der Wassergehalt ist sowohl in Forschungsanlagen als auch industriellen Produktionsstätten nur sehr aufwändig zu bestimmen. Die meisten gängigen Methoden benötigen eine Probennahme und Off-Line-Analytik, wie das auch hier benutzte Verfahren der Karl-Fischer-Titration. Gerade bei komplexen Prozessabläufen wäre eine In-Line Methode der Wassergehaltsbestimmung sinnvoll. Verfügbare einbaubare Geräte sind vergleichsweise teuer und nicht für alle Prozessbedingungen und Stoffsysteme einsetzbar. Daher wurde die Viskosität als abgeleiteter Parameter auf die Einsetzbarkeit zur Wassergehaltsabschätzung untersucht. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Viskosität stark von Wassergehalt und Temperatur abhängt, andere Parameter einen geringeren Einfluss haben. Viskosität und Temperatur lassen sich großtechnisch leicht und genau erfassen. In vielen Fällen werden diese Prozessparameter bereits für andere Steuerungsoperationen benötigt. Wäre es nun möglich, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Wassergehalt, Temperatur und Viskosität zu ermitteln, kann bei Kenntnis von Temperatur und Viskosität eine relativ genaue In-Line Berechnung des Wassergehaltes eines Stromes erfolgen.

Hierbei ist zu beachten, dass die beiden Parameter Wassergehalt und Temperatur jeweils für sich alleine betrachtet die Viskosität mit steigenden Werten senken. Eine Erhöhung der Temperatur oder des Wassergehaltes

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

führt also zu einer geringeren Viskosität. Treten diese beiden Parameter aber gekoppelt auf, so ist zusätzlich noch in Betracht zu ziehen, dass der Wassergehalt von der Temperatur beeinflusst wird. Der Zusammenhang von Temperatur und Gleichgewichtswassergehalt wurde bereits in Kapitel 4.1 erläutert. Steht dem Strom eine Möglichkeit zur Verfügung, das Wasser abzugeben, wird sich dieser immer bis zum Gleichgewicht entwässern. Andererseits ist es natürlich möglich, einen bereits trockenen Strom weiter zu erwärmen, wobei sich die Temperatur, nicht aber der Wassergehalt ändert, wenn dieser bereits vor der Erwärmung unter dem Gleichgewichtswassergehalt der Endtemperatur lag.

Als Datengrundlage für die Modellierung des Zusammenhanges von Temperatur, Wassergehalt und Viskosität wurden die bereits in Kapitel 4.1 erhobenen Daten genutzt. Diese Daten wurden dann mit den zugehörigen Viskositätswerten, welche ebenfalls bei den Versuchen gemessen wurden, vereinigt. Mittels eines weiteren Programmteils im erstellen Matlab®-Programm (siehe Kapitel 3.7) konnten die Zusammenhänge der Parameter in einem 3-Achsen-Diagramm dargestellt werden. In Abbildung 4.21 sind die Ergebnisse für IL1 dargestellt.

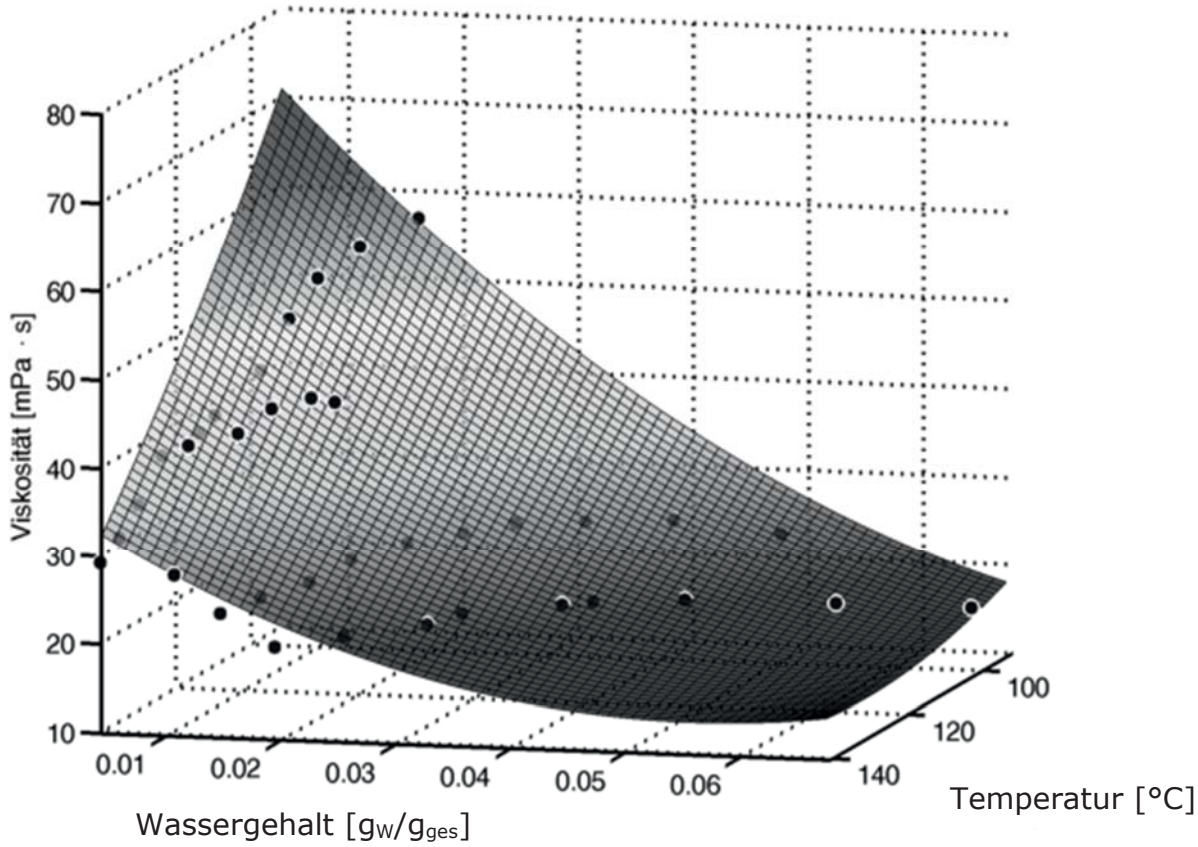

Abb. 4.21: 3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Es ist zu erkennen, dass die Viskosität bei IL1 mit steigender Temperatur und steigenden Wassergehalt abnimmt. Allerdings können in einem System mit einer korrespondierenden Dampfphase nicht alle Werte erreicht werden, da bei ausreichender Zeit zur Gleichgewichtseinstellung keine übersättigte Flüssigkeit vorliegt, da das Wasser dann in die Dampfphase übertritt.

Für die Viskosität in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur gilt:

$$\eta = 2{,}81 * 10^{-3} \left[\frac{mPa * s}{°C^2}\right] * T^2 + 7141 \left[\frac{mPa * s * g^2{}_{ges}}{g^2{}_w}\right] * w^2 - 2 \left[\frac{mPa * s}{°C}\right] * T - 2411 \left[\frac{mPa * s * g_{ges}}{g_w}\right] * w + 12 \left[\frac{mPa * s * g_{ges}}{°C * g_w}\right] T * w + 190[mPa * s]$$

(Gl. 4.4)

Hier ist die Viskosität als Zielparameter gewählt, da diese leicht messbar ist und eine Abweichung vom Sollwert leicht zu detektieren ist. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung ist im experimentellen Rahmen von 90 °C < T < 140 °C und 50 mbar < p < 200 mbar gegeben. Diese Gleichung kann somit nach der Umformung benutzt werden, um bei bekannter Temperatur und Viskosität auf den Wassergehalt zu schließen und diesen dann im Prozessleitsystem auszugeben.

Umgeformt ergibt sich die Gleichung zu:

$$x \left[\frac{g_W}{g_{ges}}\right] = \frac{-\sqrt{28564 \left[\frac{1}{mPa * s}\right] * \eta + 63{,}7 \left[\frac{1}{°C^2}\right] * T^2 - 64992 \left[\frac{1}{°C}\right] * T + 385761} - 12T + 2411}{14282}$$

(Gl. 4.4*)

Dasselbe Verfahren wurde für IL2 und IL3 genutzt. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 4.22 und 4.23 dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

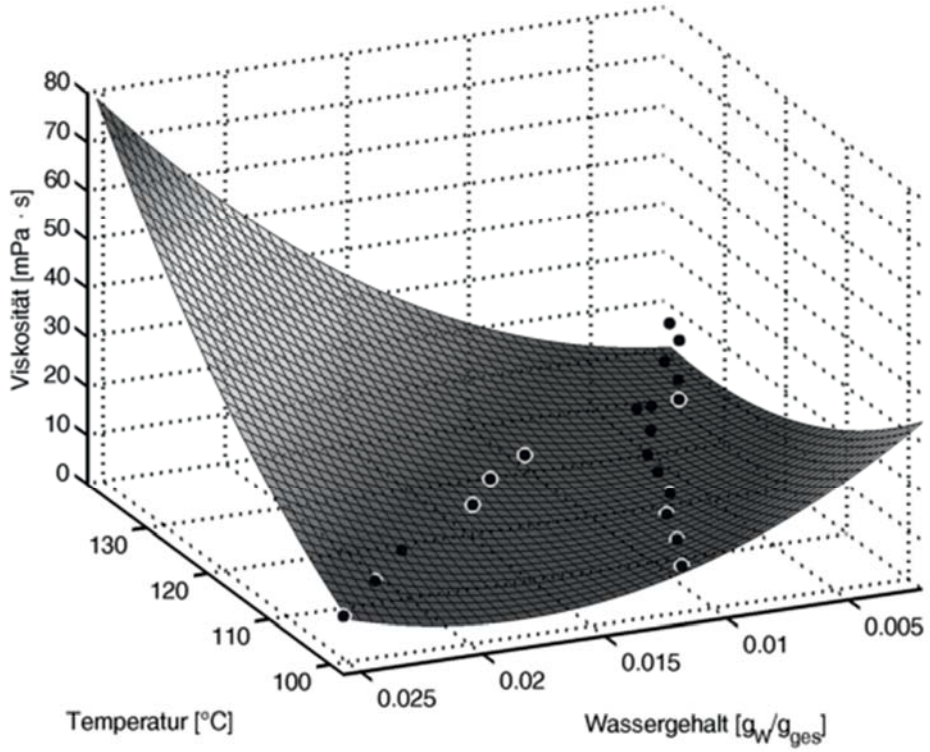

Abb. 4.22: 3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL2

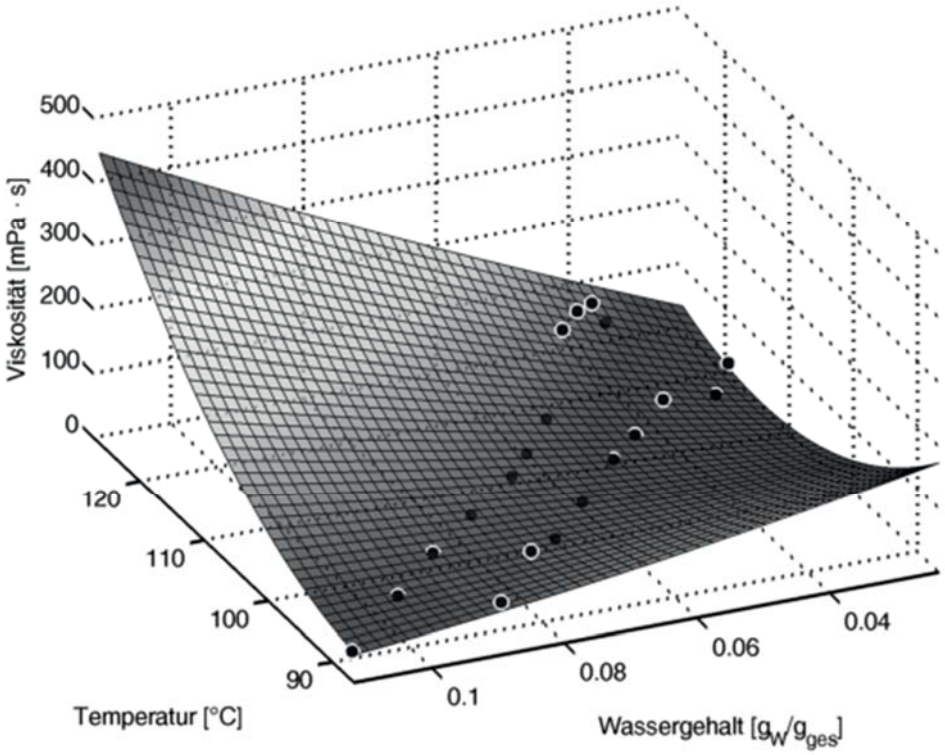

Abb. 4.23: 3D-Plot der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt bei IL3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Allerdings ist bei den Modellen von IL2 und IL3 anzumerken, dass diese auf Grund der gemessenen Daten eine steigende Viskosität für steigende Temperaturen bei konstantem Wassergehalt vorhersagen. Dies ist physikalisch so nicht zu erwarten und ist auf Grund der geringen Datendichte zu erklären. Andere Ansätze mit veränderten Polynomgraden führen aber hier auch nicht zu physikalisch sinnvolleren Ergebnissen. Eine Ausweitung der Datenbasis stellt hier eine Notwendigkeit dar, um ein besseres Verständnis für die Einflüsse von Temperatur und Viskosität zu erhalten. Das Modell von IL1 zeigt hier den erwarteten Verlauf, daher wird angenommen, dass die Methode per se sinnvoll zu verwenden ist, wenn die Datenbasis ausreichend groß und konsistent ist.

Der Vollständigkeit halber sind hier die Gleichungen für IL2 (Gl. 4.5) und IL3 (Gl. 4.6) gegeben:

$$\eta = 1{,}79\left[\frac{mPa*s}{°C^2}\right]*10^{-2}*T^2 + 104284\left[\frac{mPa*s*g_{ges}^2}{g_W^2}\right]*w^2 - 5\left[\frac{1}{°C}\right]T - 13105\left[\frac{mPa*s*g_{ges}}{g_W}\right]*w + 95\left[\frac{mPa*s}{°C}\right]*T + 358[mPa*s]$$

(Gl. 4.5)

$$\eta = 0{,}22\left[\frac{mPa*s}{°C^2}\right]*T^2 + 5843\left[\frac{mPa*s*g_{ges}^2}{g_W^2}\right]*w^2 - 54\left[\frac{1}{°C}\right]T - 15583\left[\frac{mPa*s*g_{ges}}{g_W}\right]*w + 154\left[\frac{mPa*s}{°C}\right]*T + 3247[mPa*s]$$

(Gl. 4.6)

Auf Grund des engen Gültigkeitsbereiches und der nicht sinnvollen Extrapolation kann die Verwendung der Gleichungen allerdings nicht allumfassend empfohlen werden. Bei IL2 kann der Gültigkeitsbereich mit 100 °C < T < 140 °C und 50 mbar < p < 100 mbar gegeben werden. Bei IL3 ist der Gültigkeitsbereich mit 90 °C < T < 125 °C und 100 mbar < p < 150 mbar angegeben werden.

4.4 Kontinuierliche Entwässerung im Fallfilmverdampfer

Der größte Vorteil des Fallfilmverdampfers - neben der geringen Wandtemperatur - ist die Möglichkeit, die Entwässerung kontinuierlich zu betreiben. Hierbei wird permanent ein Feedstrom zugegeben und Brüdenkondensat, hier Wasser, und Sumpfprodukt, hier entwässerte IL, abgezogen.

Für diese Arbeit wurden verschiedene Einflussparameter variiert:

- Feedmassenstrom
- Wassergehalt im Feed

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

- Umlaufstrom
- IL
- Druck
- Temperatur

Neben diesen hier betrachteten sind natürlich noch weitere Parameter denkbar, die einen Einfluss auf den Wassergehalt des Sumpfabzuges haben könnten. Um allerdings eine Datengrundlage zu gewinnen und erste Auslegungen zu ermöglichen, wurde eine Beschränkung auf die oben genannten als erster Schritt vorgenommen.

Als wichtigster Parameter wurde der Feedwassermassenstrom angesehen, also eine Kombination aus dem Feedmassenstrom und dessen Wassergehalt. Dieser Parameter spiegelt den Aufwand wieder, der zur Entwässerung aufgewendet werden muss. Der auszudampfende Wassermassenstrom ergibt sich als Differenz zwischen dem eintretenden Wassermassenstrom und dem in der entwässerten IL enthaltenen Wassermassenstrom. Dies gilt, vorausgesetzt eine Entwässerung auf den stationären Zustand kann apparativ geleistet werden. Wird der stationäre Zustand im Konti-Betrieb nicht erreicht, kann dies verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann der eingetragene Energiestrom nicht ausreichend sein, den Phasenwechsel des Wassers zu ermöglichen, zum anderen kann die Verweilzeit im Fallfilmverdampfer nicht ausreichend sein, um genügend Energie in die flüssige Phase aufzunehmen und das Wasser auszudampfen.

Die durchgeführten Versuche sollen dazu beitragen, eine Auslegungsgrundlage für den Einsatz von Fallfilmverdampfern zur Entwässerung von Ionischen Flüssigkeiten bereitzustellen.

Der generelle Ablauf dieser Entwässerungsversuche ist in Abbildung 4.24 dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

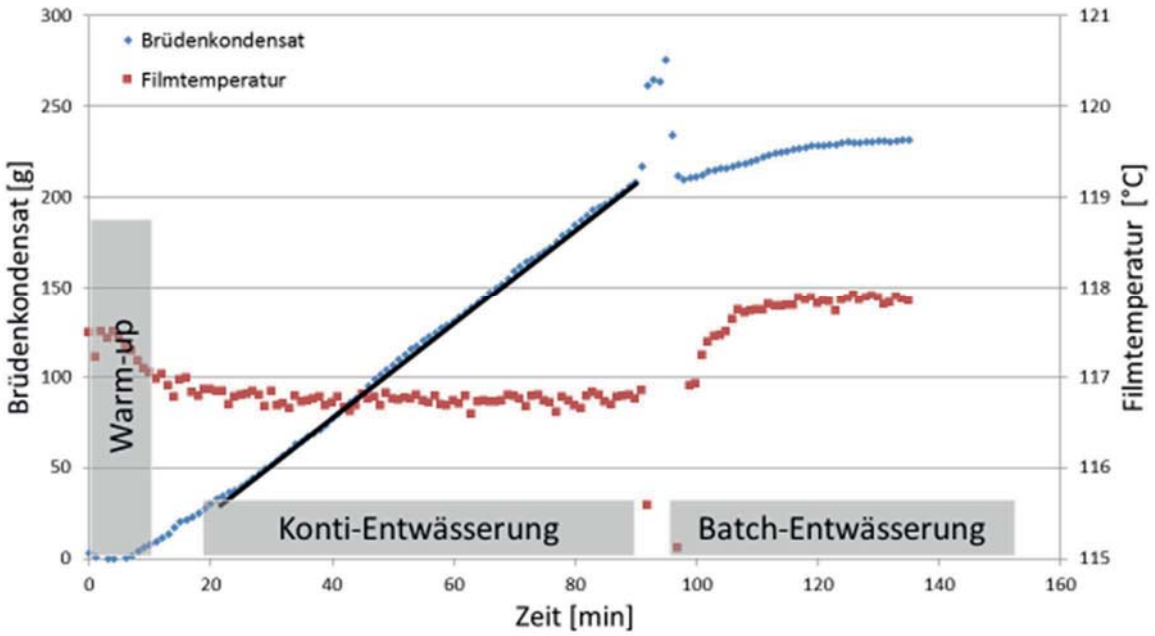

Abb. 4.24: Versuchsverlauf der kontinuierlichen Entwässerung

Der generelle Versuchsablauf ist in Kapitel 3.5.2 beschrieben. Die Versuchsvorbereitung ist in Abbildung 4.23 als „Warm-up" gekennzeichnet. Ist diese abgeschlossen, beginnt die eigentliche kontinuierliche Entwässerung, hier als „Konti-Entwässerung" markiert. Die hier gewonnenen Daten über Filmtemperatur und Brüdenkondensatanfall werden im Folgenden ausgewertet. Abschließend wird zu Vergleichszwecken der verbleibende Umlaufstrom wieder im Batchbetrieb entwässert.

Der gezeigte Temperaturverlauf zeigt mit Beginn der Konti-Entwässerung ein leichtes Absinken. Dies ist vor allem durch das Einsetzen der Entwässerung zu erklären, da nun Energie zur Verdampfung benötigt wird, ein Angleichen von Service- und Produktseite nicht mehr möglich ist. Während der Entwässerung ist die Temperatur stabil, es bildet sich ein stationärer Zustand aus. Im Verlauf der anschließenden Batchentwässerung steigt die Temperatur langsam wieder an und erreicht einen stationären Wert sobald die Entwässerung abgeschlossen ist.

Neben der Auslegung erschien es sinnvoll, das Verfahren auf seine Tauglichkeit zur kontinuierlichen Entwässerung zu prüfen. Als ein Kriterium diente dazu die Änderung der Kondensatmasse über der Zeit. Hier wurde angenommen, dass bei Erreichen des stationären Zustands bei einer kontinuierlichen Entwässerung ausreichend Energie eingetragen werden kann. Es konnte also die maximale Wassermasse aus dem Gemisch verdampft werden. Die Kondensatmasse über der Zeit ist exemplarisch für

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

eine Versuchsreihe, bestehend aus drei Versuchen V4 bis V6, in Abbildung 4.25 dargestellt.

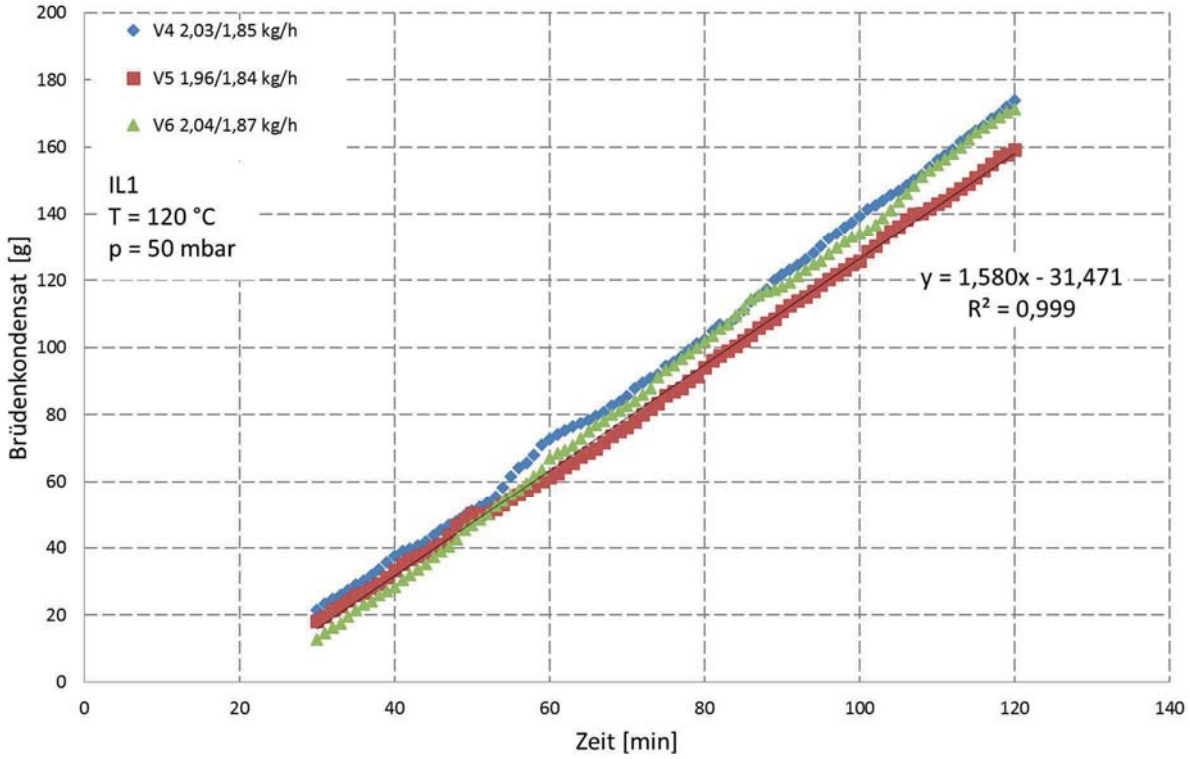

Abb. 4.25: Kondensatmasse über der Versuchszeit für IL1 bei T=120 °C und p=50 mbar in drei Versuchen

Hierbei ist gut zu erkennen, dass die Kondensatmasse in allen drei Versuchen nahezu linear steigt. Exemplarisch wurde für Versuch 5 (V5) eine Trendlinie erstellt, deren Formel und Bestimmtheitsmaß in der Abbildung zu sehen sind. Das Bestimmtheitsmaß von $R^2=0{,}999$ zeigt das lineare Verhalten deutlich. Leichte Abweichungen, wie in Versuch 4 (V4) beispielsweise bei von ca. 45 bis 70 Minuten zu sehen, sind durch Tropfenbildung in Kondensator und zeitweises Aufstauen zu erklären. Hierbei vergrößert sich zuerst die Wassermenge im Kondensator, die Massenzunahme auf der Waage nimmt daher ab, danach fließt das angesammelte Wasser aus dem Kondensator ab und erhöht die Gewichtszunahme auf der Waage. Somit ist über den kompletten Zeitraum ein konstanter Massenstrom vorhanden. Hätte sich hier ein nicht linearer Verlauf gezeigt, so hätte dies auf einen instationären Betriebszustand hingewiesen. Wäre die Masse überproportional, würde dies bedeuten, dass ein steigender Wassermassenstrom aus dem Umlaufstrom entfernt wird. Da aber ein konstanter Massenstrom Wasser über den Feed eingetragen wird, muss sich damit auch der Wassergehalt des Umlaufstromes ändern. Diese Änderung hätte auch zur Folge, dass sich der Wassergehalt im Sumpfabzug über die Zeit ändern würde. Dies ist in industriellen Anwendungen nicht

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

erwünscht. Als zweite Möglichkeit könnte der Massenstrom unterproportional steigen. Hierbei würde dann mit fortschreitender Versuchszeit weniger Wasser ausgedampft als zu Beginn. Bei konstantem Zufluss muss dies zu einem Ansteigen des Wassergehaltes im Umlaufstrom und damit auch im Sumpfabzugsstrom führen. Auch dieser Fall wäre in industriellen Anwendungen nicht sinnvoll.

Es ist hierbei anzumerken, dass neben der Linearität der Massenzunahme auch zwingend notwendig das Erreichen des Zielwassergehaltes im Sumpfabzug ist. Nur so kann sichergestellt werden, dass ein lineares Verhalten nicht durch eine energetische Limitierung bedingt wird. Dies würde bedeuten, dass permanent die energetisch maximale Wassermasse verdampft wird. Dieses Verhalten würde natürlich ebenso einem linearen Verlauf erzeugen, allerdings würde sich hierbei der Wassergehalt im Umlaufstrom und Sumpfabzug über die Zeit erhöhen, da weniger Wasser verdampft als zugeführt wird. Durch das Erreichen beider Voraussetzungen kann, wie in diesem Fall, von einer stationären Betriebsweise ausgegangen werden, wobei der hier erzielte Zustand nicht dem im Batchbetrieb erreichten Zustand identisch sein muss. In späteren Versuchen wurde diese Grenze genauer bestimmt, um die Leistungsfähigkeit des Verdampfers abzuschätzen.

4.4.1 Variation des Feedmassenstromes

Als erste Versuchsreihe wurde eine Variation des Feedmassenstromes durchgeführt. Hierzu wurde der Feed zwischen 0,5 und 5,5 $kg*h^{-1}$ variiert. Dabei wurde der Wassergehalt im Feed immer bei ca. 0,05 – 0,07 g_{Wasser}/g_{ges} gehalten. Allerdings konnten auf Grund der apparativen Einschränkungen in der Feedpumpe nicht bei allen IL alle Massenströme experimentell untersucht werden, da der mögliche Massenstrombereich von IL zu IL schwankte. Dies ist auf die Stoffeigenschaften der IL zurückzuführen, wobei hier vor allem die Viskosität zu nennen ist, welche großen Einfluss auf die Pumpbarkeit hat.

Im Folgenden sind zuerst die Versuche für die drei IL einzeln dargestellt, danach werden die jeweiligen Ergebnisse verglichen. Die Ergebnisse für IL1 sind in Abbildung 4.26 gezeigt. Dabei sind die Wassergehalte für den jeweiligen Versuch übereinander dargestellt; der Feedwassergehalt, der erzielte Wassergehalt in Sumpfabzug während der kontinuierlichen Entwässerung sowie der danach ermittelte Batchwassergehalt. Der Batchwassergehalt wurde nach Ende des Versuches und ohne Feedzufuhr analog zu den vorherigen Batchversuchen ermittelt und diente als Referenz.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

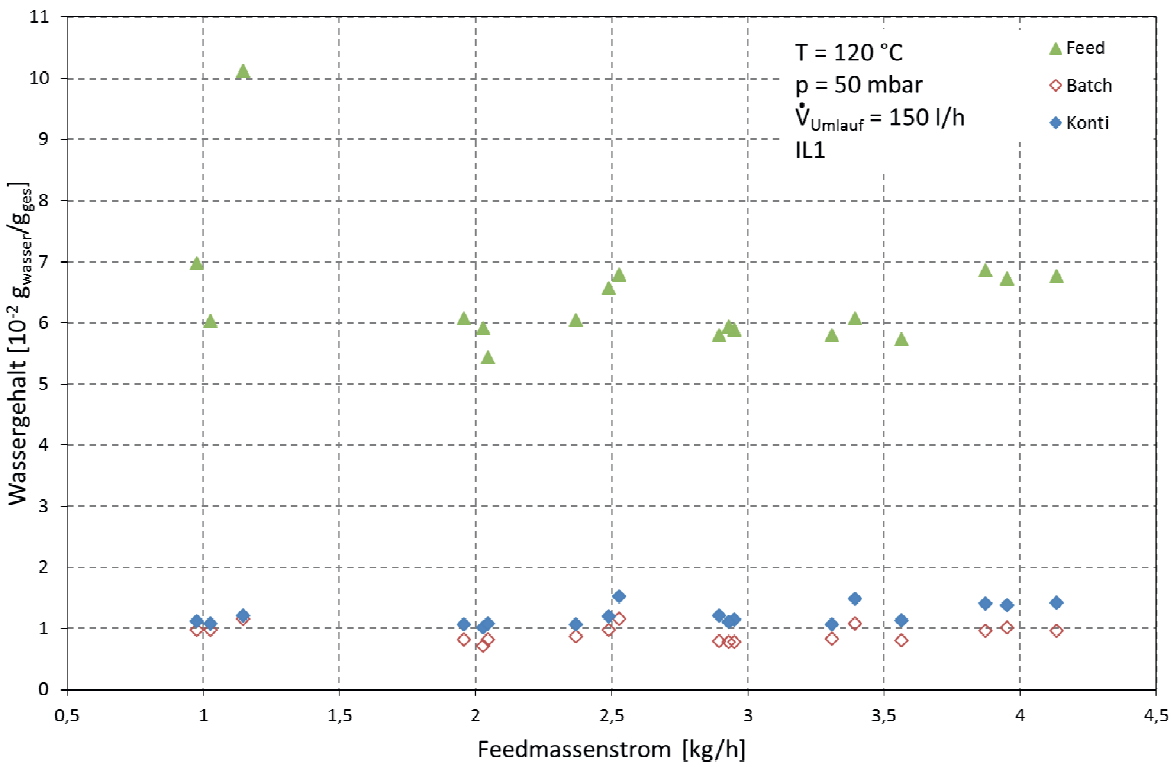

Abb. 4.26: Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL1

Hierbei sind fallen mehrere Punkte auf:

- Der Feedwassergehalt konnte mit einer Ausnahme im erwarteten Bereich eingestellt werden. Die Ausnahme trat bei einem Feedmassenstrom von 1 kg*h^{-1} auf und lag bei 0,1 g_{Wasser}/g_{ges}. Das Entwässerungsergebnis liegt jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit im vergleichbaren Bereich zu den beiden anderen Versuchen.
- Der Wassergehalt der Kontiversuche liegt bei allen Versuchen oberhalb der Batchversuche. Der Batchwassergehalt wird also in keinem Versuch erreicht. Dies ist zu erwarten, da der minimale Wassergehalt in den Batchversuchen erst nach mehr als 45 Minuten erreicht werden konnte, die mittlere Verweilzeit τ betrug hier zwischen drei und 0,8 h, war also in jedem Fall größer als die 45 Minuten im Batchversuch. Hierbei wurde die Verweilzeit aus dem Quotienten von Verdampferinhalt (3 Liter) und dem jeweiligen Feedmassenstrom ermittelt. Allerdings konnte bereits in den Batchversuchen beobachtet werden, dass der Kondensatmassenstrom sich asymptotisch dem Endwert annähert. Bei Kontiversuchen wird aber permanent Wasser hinzugegeben, so dass die Differenz zum Gleichgewicht nicht mehr ausreichend schnell ausdampfen kann. Hierbei stellt sich über die Zeit ein stationärer Zustand ein, die Abdampfrate bleibt über die Zeit konstant, ein kontinuierlicher Betrieb wäre hier möglich, ohne dass sich der Wassergehalt im Sumpfabzug ändern würde.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

- Ab Feedmassenströmen von 3 kg*h^{-1} beginnt der Wassergehalt der kontinuierlichen Versuche vom Batchwassergehalt deutlich nach oben abzuweichen. Dies bedeutet, dass eine vollständige Entfernung des Wassers bis zum Batchwassergehalt nicht mehr stattfindet, der Wassergehalt im Umlaufstrom steigt also über die Zeit an. Der im Sumpf ablaufende Strom hat einen höheren Wassergehalt als durch die Prozessbedingungen Druck und Temperatur eigentlich erreicht werden könnte.
- Die Schwankungen der Batchwassergehalte resultieren aus der Messungenauigkeit bei der Wassergehaltsbestimmung. Dies ist auch daran zu erkennen, dass typischerweise der Abstand zwischen Batch- und Kontimesswert sehr ähnlich ist, sich der Absolutwert aber verschieben kann. Hierzu sei als Erklärung auf die Hygroskopie verwiesen, deren Einfluss auf die Messwerte bereits oben beschrieben wurde.

Vergleichbare Messungen wurden auch für IL2 durchgeführt und sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

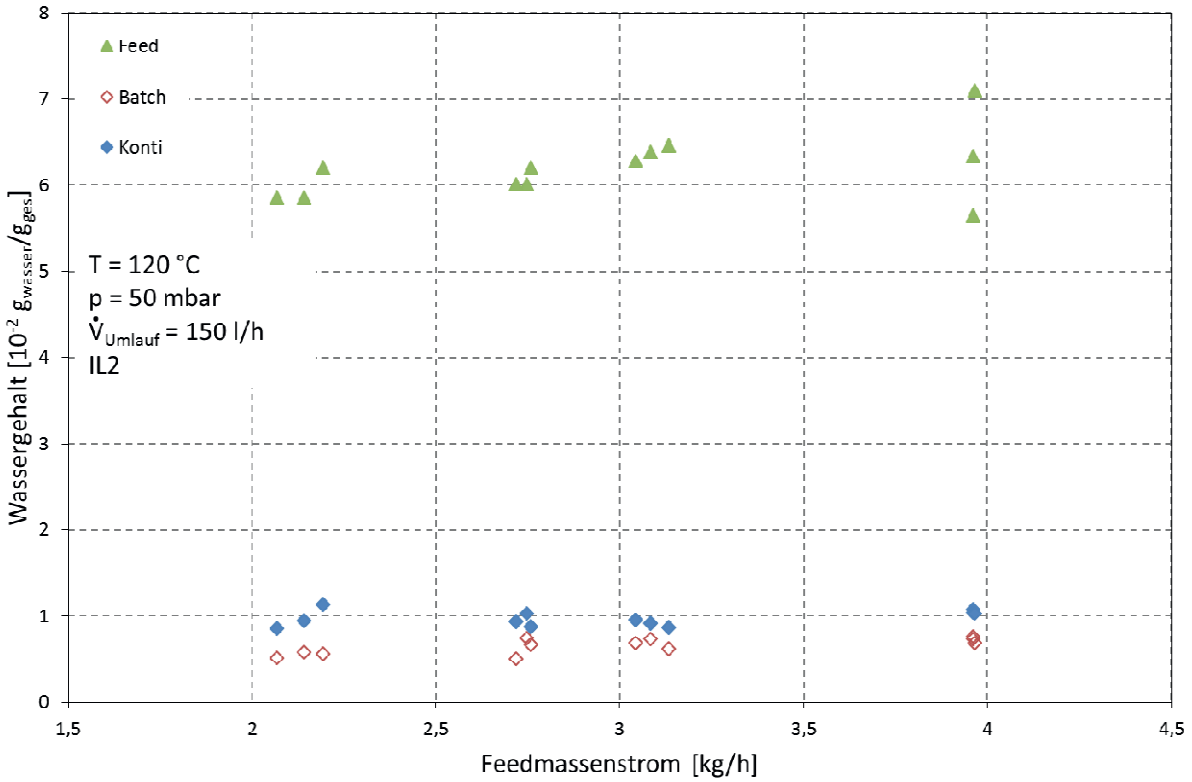

Abb. 4.27: Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL2

Die Darstellung ist analog Abbildung 4.25 aufgebaut, allerdings konnten auf Grund der Viskosität keine Versuche bei einem Feedmassenstrom von 1 kg*h^{-1} durchgeführt werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bei diesen Ergebnissen ist auffällig, dass im Vergleich zu denen von IL1 hier die Konti- und Batchwassergehalte bereits bei Feedmassenströmen von 2,2 kg*h^{-1} eine große Differenz aufweisen. Der Endwassergehalt der Konti-Versuche beträgt für alle Feedmassenströme 0,01 g_{Wasser}/g_{ges}, innerhalb der Schwankungsbreite der Messungen. Auch hier kann auf einen stabilen Endwert entwässert werden. Dieser liegt, wie auch schon bei IL1, immer oberhalb der Batchwassergehalte. Das entspricht der Erwartung. Auffällig ist weiterhin, dass selbst beim höchsten Feedmassenstrom von 3,96 kg*h^{-1} und einem darin enthaltenen Wasseranteil von bis zu 7 % auf denselben Wassergehalt entwässert werden kann wie bei geringeren Massenströmen. Hier ist ein Unterschied zum Verhalten von IL1 zu sehen. Dort zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg des Wassergehaltes im Umlauf.

Auch für IL3 wurden in gleicher Verfahrensweise Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 gezeigt.

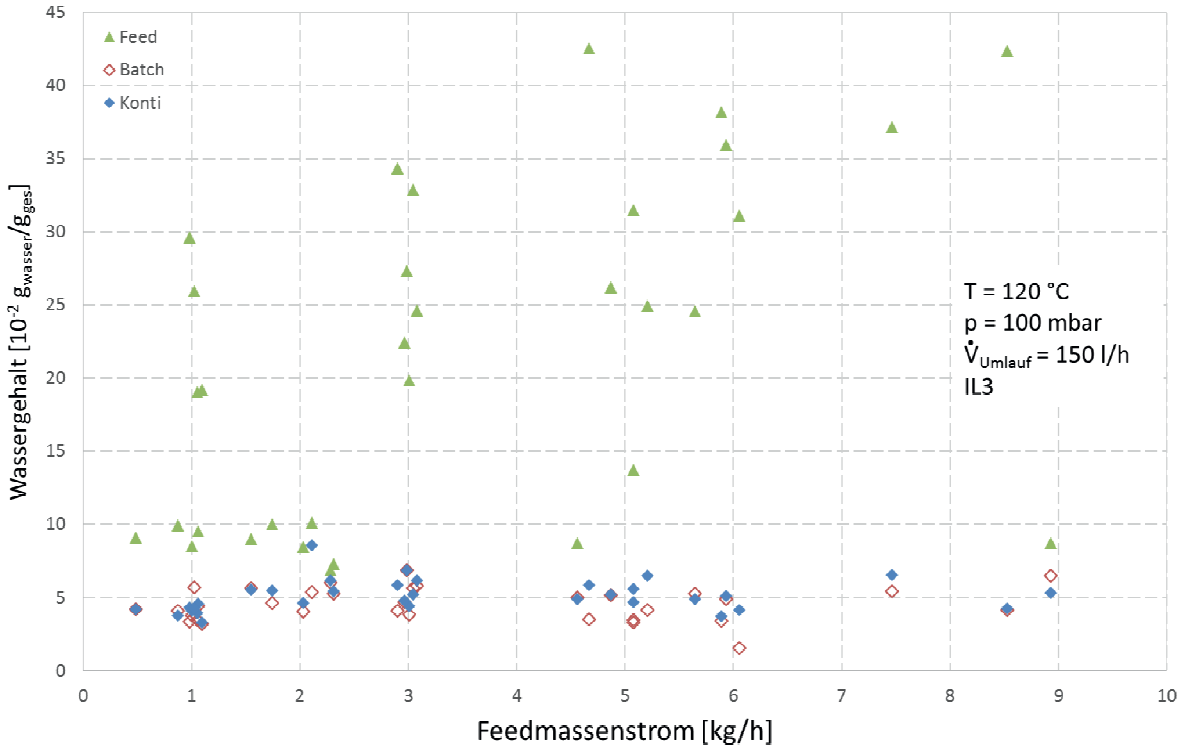

Abb. 4.28: Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL3

Im Vergleich mit den anderen beiden IL fällt hier auf, dass die Wassergehalte bei IL3 sowohl im Batch- als auch im Kontibetrieb bei den eingestellten Prozessbedingungen bei ca. 4 % (0,04 g_{Wasser}/g_{ges}) liegen. Hierbei ist anzumerken, dass der Druck bei IL3 bei 100 mbar lag, da bei 50 mbar keine Versuche durchgeführt werden konnten, da es dabei zur Kristallisation der IL kam. Ein etwas höherer Wassergehalt im Sumpfabzug ist somit zu erwarten. Daher wurde der anfänglich analog zu den anderen IL gewählte Feedwassergehalt schrittweise erhöht. Dazu wurden zuerst Wassergehalte zwischen 0,2 und 0,4 g_{Wasser}/g_{ges} gewählt. Da hierbei noch

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

kein signifikanter Unterschied zwischen Batchwassergehalt und dem Wassergehalt im Sumpfstrom sichtbar wurde, wurden danach Versuchsreihen mit reinem Wasser als Feedstrom durchgeführt. Die Entwässerungsergebnisse sind unten in der Abbildung 4.29 dargestellt. Hierbei zeigt sich dann eine Aufspreizung zwischen Batch- und Konti-Wassergehalten, eine unvollständige Entwässerung ist dann auch hier zu erkennen.

Im Vergleich der drei untersuchten IL, der trotz des abweichenden Druckes bei IL3 hier angestellt werden soll, fällt deutlich auf, dass sich IL3 von IL1 und IL2 in folgenden Punkten unterscheidet:

- Der Endwassergehalt liegt bei IL3 bei etwa 0,04 g_{Wasser}/g_{ges}, wohingegen beide anderen IL auf 0,01 g_{Wasser}/g_{ges} entwässert werden können.
- Der Massenstrom an Wasser, der IL3 zugeführt werden muss, um eine unvollständige Entwässerung zu bewirken, ist deutlich größer als bei beiden anderen IL.

Zwischen beiden Punkten besteht ein gewisser Zusammenhang. Die Batchversuche zeigen, dass die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands zunimmt, je geringer der Wassergehalt ist. Daraus folgt, dass es energetisch und aus Verweilzeitgründen einfacher ist, ein IL-Wasser-Gemisch auf einem Wassergehalt von 0,04 g_{Wasser}/g_{ges} zu halten, als dies bei 0,01 g_{Wasser}/g_{ges} zu tun. Weiterhin steigt die Hygroskopie mit sinkendem Wassergehalt. Daher ist es möglich, dass sowohl Wasser schlechter aus der flüssigen Phase abgegeben wird als auch dass bereits ausgedampftes Wasser wieder von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Dies kann unter Anderem im Phasenabscheider auftreten, da hier die Temperatur unterhalb derer im Verdampferrohr liegt. Allerdings hängt die hygroskopische Triebkraft auch von der Entfernung vom Gleichgewichtspunkt ab. Ist in beiden Fällen der Abstand etwa gleich groß, wird die Hygroskopie auch eine ähnliche Stärke aufweisen. Wie in den Batchexperimenten gezeigt, liegt der Gleichgewichtswassergehalt von IL3 generell über denen von IL1 und IL2, was sich ebenfalls in den Kontiversuchen zeigt.

Um besonders die Entwässerungsfähigkeit des verwendeten Fallfilmverdampfers zu untersuchen, sind in Abbildung 4.29 die Versuche mit reinem Wasser als Feed dargestellt. Die Datenpunkte für den Feed sind nicht gezeigt, da sie immer bei 1 g_{Wasser}/g_{ges} liegen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

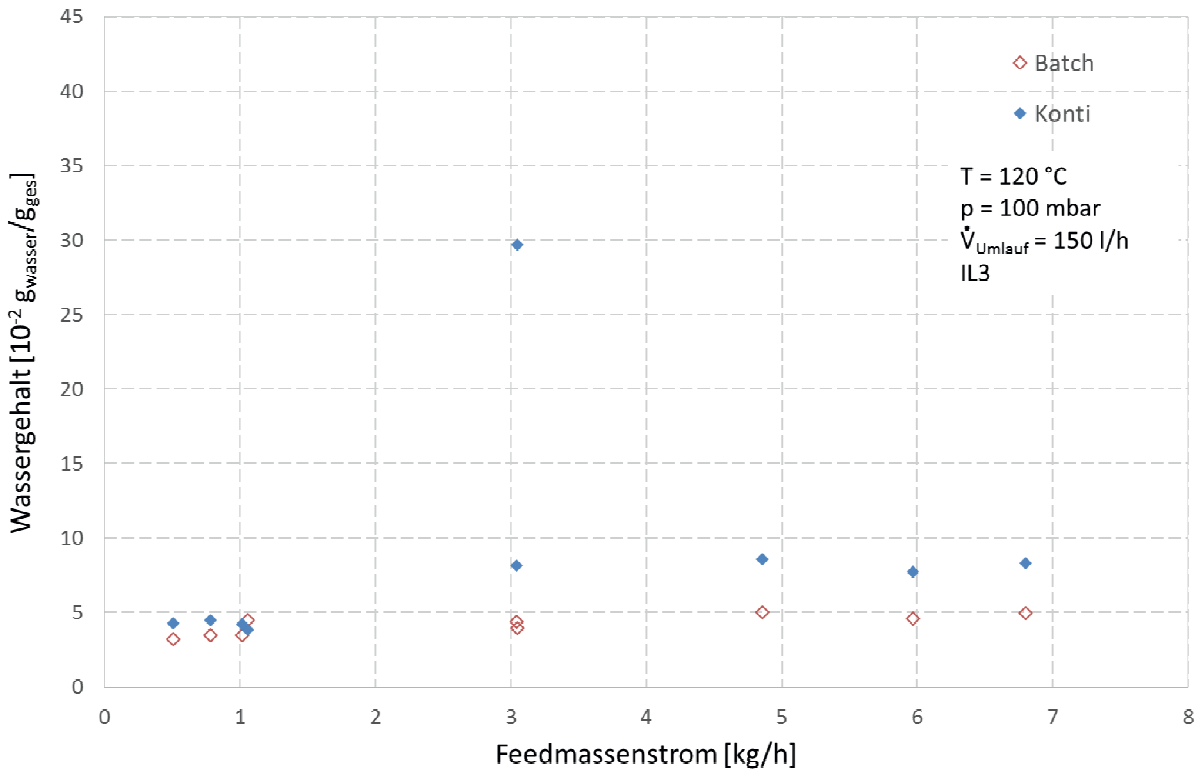

Abb. 4.29: Kontinuierliche Entwässerungsversuche für IL3 mit reinem Wasser als Feed

Es ist zu erkennen, dass bei Feedmassenströmen bis 1 $kg*h^{-1}$ die Wassergehalte für Batch und Konti vergleichsweise dicht zusammenliegen. Dies entspricht dem bereits bekannten Phänomen der nahezu vollständigen Entwässerung im kontinuierlichen Betrieb gegenüber dem Batchversuch. Bei einem Feedmassenstrom von mehr als 3 $kg*h^{-1}$ ist eine Verdoppelung des Wassergehaltes im Kontibetrieb gegenüber geringeren Feed-massenströmen zu erkennen. Dies zeigt eine Veränderung des Entwässerungsverhaltens. Es kann nicht mehr auf den selben Wassergehalt entwässert werden, somit könnte auf eine Limitierung geschlossen werden. Limitierend kann dann zum einen die energetische Seite wirken, zum anderen der Stofftransport. Im ersteren Fall kann nicht ausreichend thermische Energie bereitgestellt werden, um das Wasser bis zum Gleichgewichtspunkt auszudampfen. Der Grund hierfür ist dann auf apparativer Seite zu suchen. Es könnte dann nicht ausreichend Heizdampf zur Verfügung stehen, die treibende Temperaturdifferenz könnte zu klein sein oder die Wärmeübertragerfläche könnte unzureichend sein.

Eine generelle Limitierung kann aber hier nicht gesehen werden. Wäre dies der Fall, müsste der Restwassergehalt mit steigendem Feedmassenstrom steigen, da bei einer Limitierung nur ein maximaler Wassermassenstrom ausgedampft werden kann. Bei einem steigenden Zulauf und gleichbleibendem Abfluss muss daher, um die Massenbilanz zu erfüllen, der Wassergehalt im Umlauf und somit im Sumpfablauf steigen. Dies kann hier

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

jedoch nicht beobachtet werden, der Wassergehalt bleibt auf höherem Niveau, bei ~ 8 %, bei Feedmassenströmen von 3 bis 7 kg*h^{-1} konstant.

Um den Entwässerungserfolg aufzuzeigen, wird eine Massenbilanz aufgestellt. Dabei werden die Wassermassenströme aus dem Feed und dem Brüdenkondensat gegenübergestellt. Dies ist in Abbildung 4.30 zu sehen. Die Messpunkte für die Versuche, bei denen der Feed aus reinem Wasser besteht, sind hier für die Versuche sowohl mit einem Umlauf von 150 l*h^{-1} und 100 l*h^{-1} dargestellt.

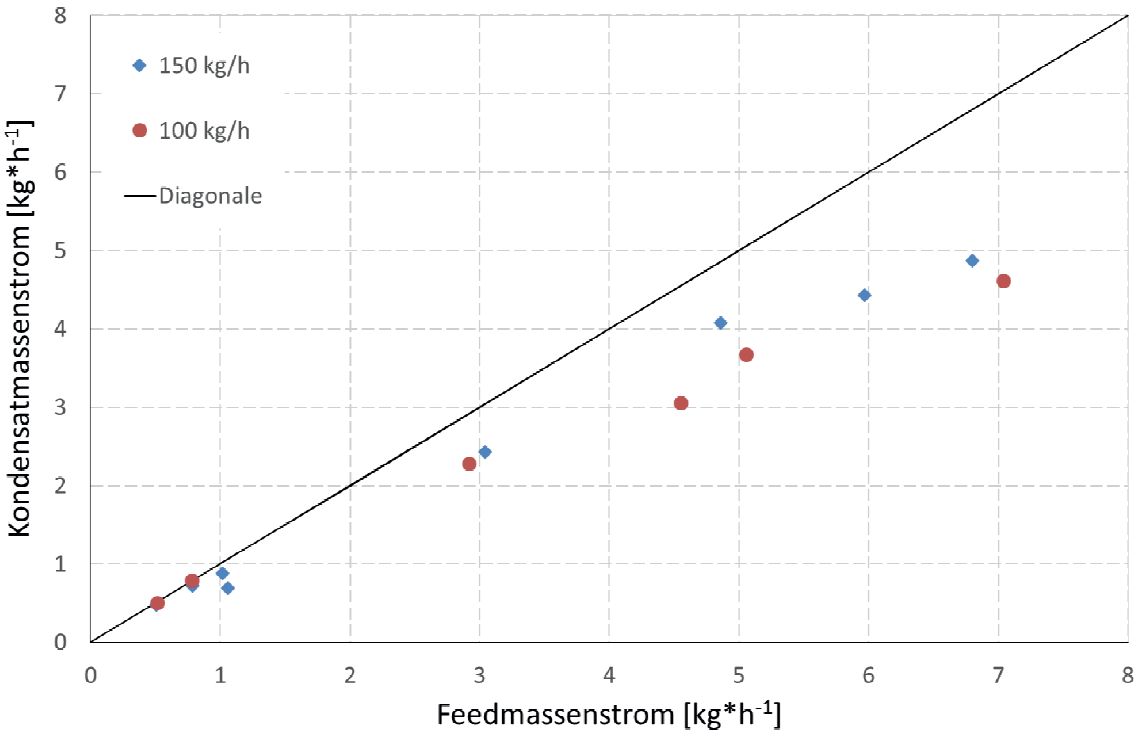

Abb. 4.30: Massenbilanz für Feed- und Brüdenkondensatstrom bei Konti-Versuchen unter Variation des Umlaufstromes für IL3

Mit dieser Darstellung kann die Verteilung des Wassers aus dem Feed auf den Brüdenstrom und den Sumpfabzug sichtbar gemacht werden. Liegen die Messpunkte auf der Diagonalen, so wird das über den Feed eingetragene Wasser komplett ausgedampft und eine Entwässerung bis zum Gleichgewicht ist möglich. Liegen die Messpunkte darunter, so wird nicht alles Wasser ausgedampft sondern ist im Sumpfabzug zu finden. Die Differenz zwischen Messpunkt und Diagonale gibt den Massenstrom an, der über den Sumpfabzug ausgetragen wird. Im Vergleich von Abbildung 4.28 und 4.29 zeigt sich ein konsistentes Ergebnis. In beiden Abbildungen zeigt sich, dass für Feedmassenströme bis zu 1 kg*h^{-1} eine vollständige Entwässerung möglich ist, der Wassergehalt liegt nahe dem Batchwassergehalt, welcher das Gleichgewicht darstellt und die Massenbilanz zeigt eine nahezu vollständige Überführung des Wassers in den Brüdenstrom.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Es ist auch zu erkennen, dass der Brüdenstrom mit steigendem Feedmassenstrom immer noch ansteigt, ein Maximum ist nicht zu erkennen. Dies müsste sich als Plateau darstellen, bei dem der Brüdenstrom unabhängig vom Feedmassenstrom einen konstanten Wert annimmt. Somit kann hier kein eindeutiger Wert für die maximale Verdampferleistung ermittelt werden, eine Abdampfrate von mehr als 5 $kg*h^{-1}$ muss daher als möglich erachtet werden.

Im Vergleich der beiden betrachteten Umlaufströme zeigt sich kein nennenswerter Unterschied. Hieraus kann geschlossen werden, dass auch bei einem Umlaufstrom von 100 $l*h^{-1}$ noch eine ausreichende Flüssigkeitsbenetzung im Verdampferrohr vorliegt. Eine Verringerung des Umlaufstromes hat eine Verringerung der Filmdicke zur Folge. Je dünner der Film, desto besser ist der Stofftransport von der heißen Wand zur Filmoberfläche, auf der der Leichtsieder dann als Brüden ausdampft. Läge bei hohen Umlaufströmen eine Transportlimitierung durch den Film vor, so könnte bei dünnerem Film mehr Wasser ausgedampft werden. Dies ist hier nicht zu beobachten, daher wird angenommen, dass die Limitierung nicht hauptsächlich durch Transportvorgänge im Film bestimmt wird. Hier kann zur Verdeutlichung noch die Filmreynoldszahl für die jeweiligen Versuche hinzugezogen werden. Für die Versuche mit einem Umlaufstrom von 100 $kg*h^{-1}$ wurde eine Reynoldszahl im Bereich von 7 bis 9 errechnet, beim höheren Umlauf ergab sich eine Bandbreite von 12 bis 15. Hierbei ist keine Veränderung der Reynoldszahl mit dem Feedmassenstrom zu erkennen, die Verteilung erscheint zufällig im Rahmen der Messgenauigkeit.

4.4.2 Energetische Betrachtungen der Produktseite

Da keine verlässlichen Stoffdaten für die verwendeten IL oder die jeweiligen IL-Wasser-Mischungen bekannt sind, wurden Abschätzungen bezüglich der Ausdampfenthalpie vorgenommen. Hierzu wurde die sogenannte „Clausius-Clapeyronsche-Regel" angewendet:

$$q_{Wasser} = -\frac{R}{M_W}\frac{d\ln(p^0)}{d(1/T)}\bigg|_{x_{Wasser}=const} \tag{4.7}$$

Die Ausdampfenthalpie kann so aus der allgemeinen Gaskonstante R, dem Molgewicht das Wassers M_W sowie des Dampfdrucks p^0 und der zugehörigen Temperatur T bei konstantem Wassergehalt abgeschätzt werden. Die Werte für Druck und Temperatur wurden aus dem in Kapitel 4.1 durchgeführten Batchversuchen entnommen. Da hier angenommen wird, dass sich ein konstanter Wassergehalt eingestellt hat und die Dampfphase nur aus Wasserdampf besteht, ist es möglich, diese Daten zu verwenden. Da die IL einen um mehrere Zehnerpotenzen niedrigeren Dampfdruck besitzt, kann der IL-Anteil an der Dampfphase vernachlässigt werden. Aus den Messpunkten der einzelnen Versuche können so zuerst die jeweiligen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dampfdruckkurven erzeugt werden. Exemplarisch ist dies in Abbildung 4.31 für IL1 dargestellt. Hierbei ist, ebenfalls exemplarisch, die Gleichung der Dampfdruckkurve für einen Wassergehalt von x_{Wasser} = 0,035 g_{Wasser}/g_{ges} dargestellt. Aus dieser Gleichung, in Verbindung mit den Gleichungen der anderen Dampfdruckkurven, können dann die Parameter erzeugt werden, die in Gleichung 4.10 Verwendung finden.

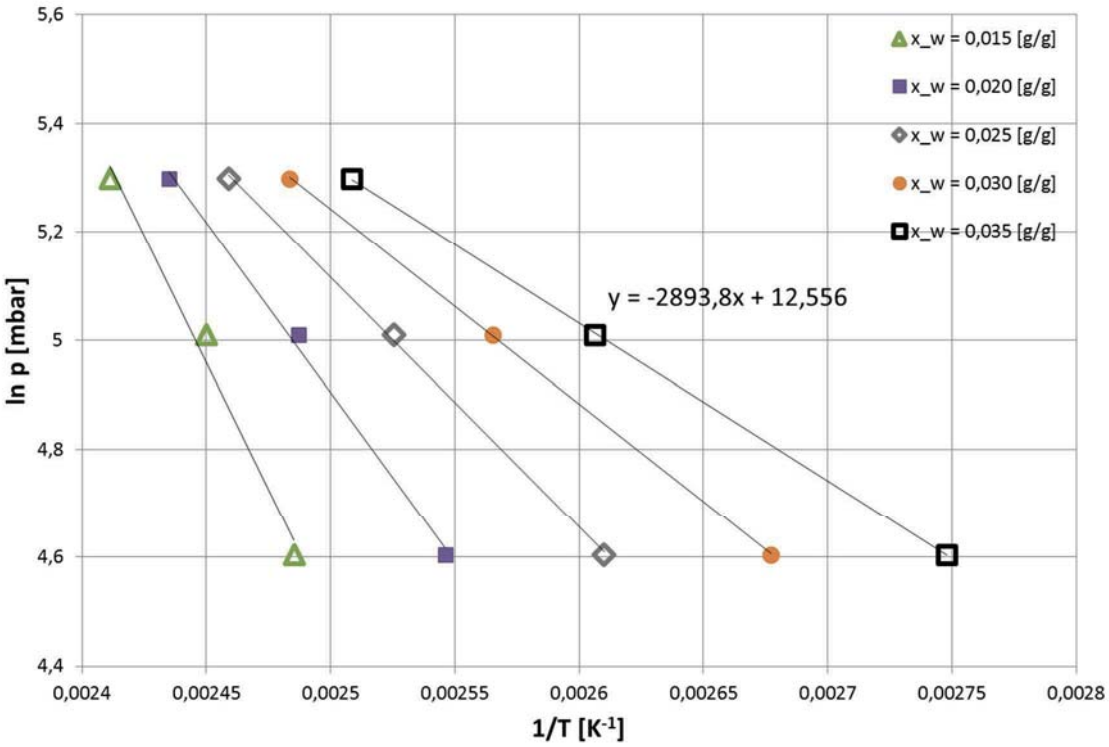

Abb. 4.31: Dampfdruckkurven für wässrige Lösungen von IL1 mit unterschiedlichen Wassergehalten

Daraus kann eine grafische Darstellung erzeugt werden, die in Abbildung 4.32 dargestellt ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

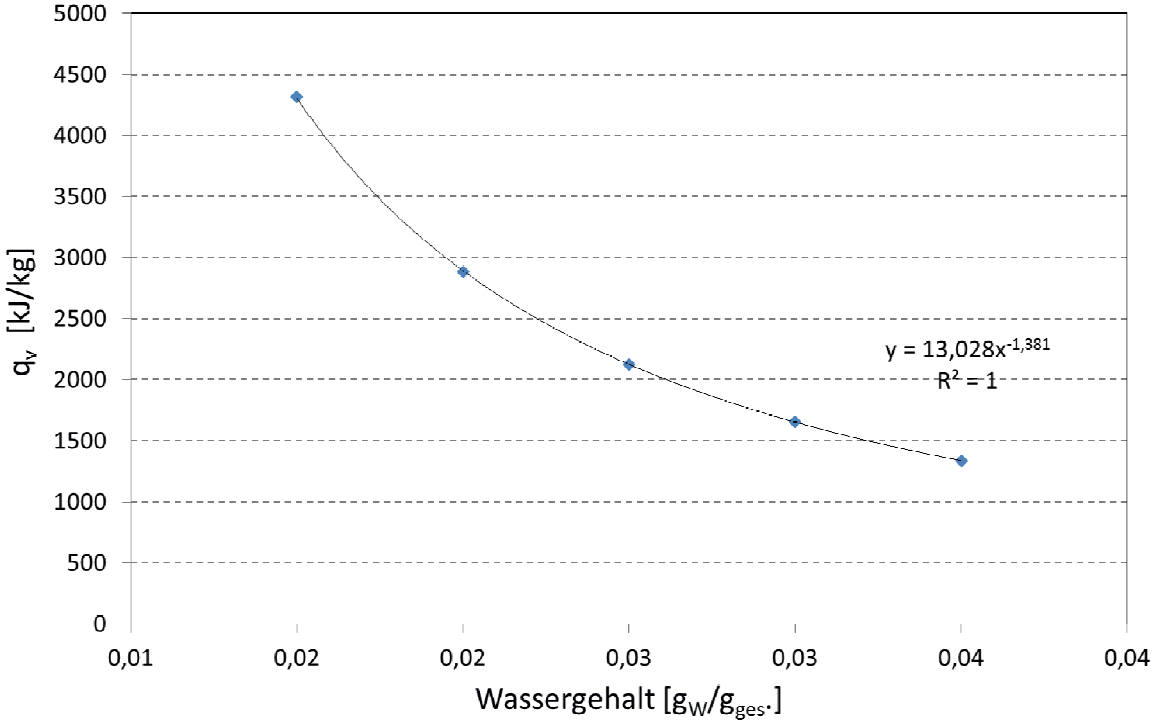

Abb. 4.32: Ausdampfenthalpie von Wasser aus IL1 nach [Wellner et al., 2011]

Durch alle so erhaltenen Punkte wurde eine Ausgleichsfunktion gelegt. Hier ergibt die gezeigte Funktion $q=13{,}028x_{wasser}^{-1{,}381}$ die beste Lösung, was durch einen Fehlerquadratwert von $R^2=1{,}0$ gezeigt werden kann. Es zeigt sich, dass das Ausdampfen von Wasser aus Mischungen mit geringen Wassergehalt deutlich energieaufwändiger ist als aus Mischungen mit hohem Wassergehalt. Beispielsweise sei hier darauf hingewiesen, dass das Ausdampfen von Wasser bei einem Wassergehalt der Mischung von x_{Wasser} = 0,016 g_{Wasser}/g_{ges} ca. 4000 $kJ*kg^{-1}$ an Energie benötigt, während es bei einem Wassergehalt von x_{Wasser} = 0,026 g_{Wasser}/g_{ges} lediglich noch 2000 $kJ*kg^{-1}$, also nur noch die Hälfte bedarf.

Für IL2 konnte auf Grund der unzureichenden Datenlage, es konnten zu wenige Druckstufen untersucht werden, keine Abschätzung der Ausdampfenthalpie vorgenommen werden.

Bei IL3 ist die Datenlage jedoch wieder ausreichend. Das Ergebnis der Auswertung ist in Abbildung 4.33 zu sehen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

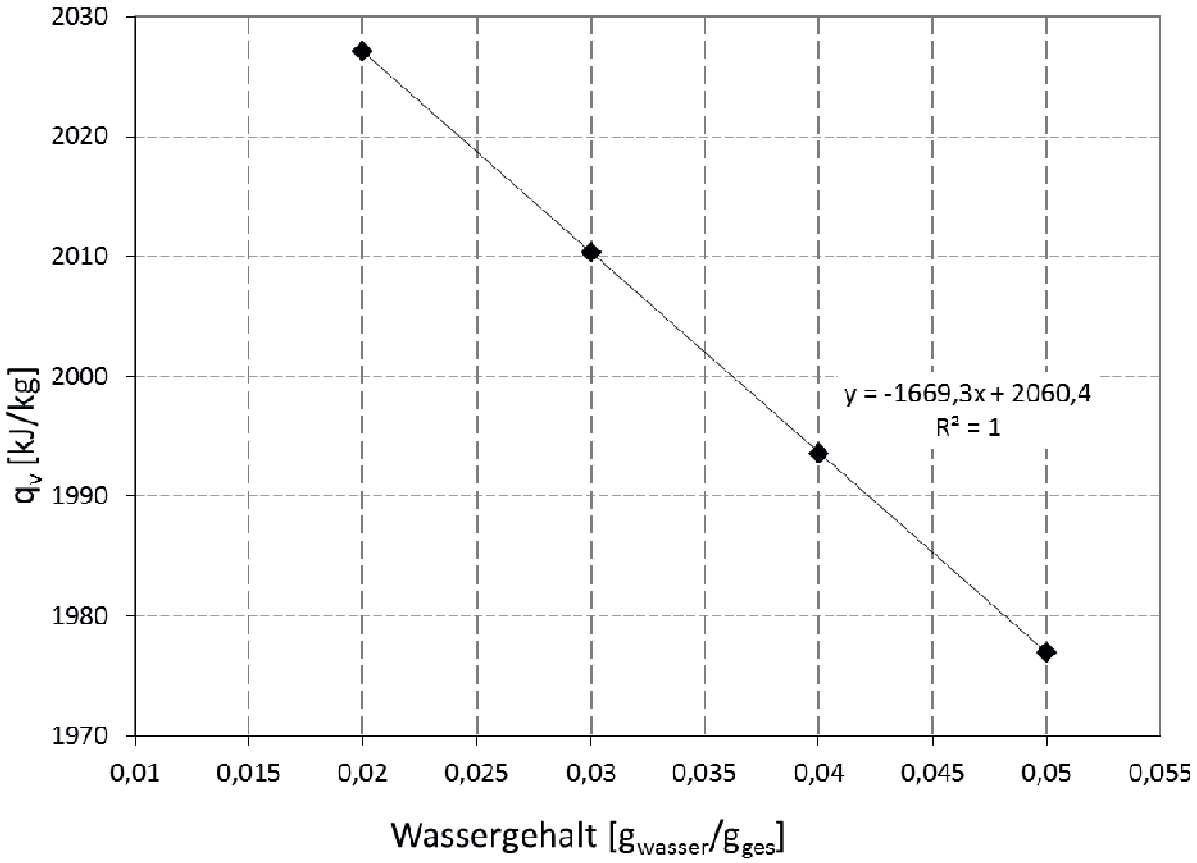

Abb. 4.33: Ausdampfenthalpie von Wasser aus IL3

Hier wird eine lineare Interpolation gewählt, die Formel zur Abschätzung der Ausdampfenthalpie wurde zu $q = -1669{,}3x_w+2060{,}4$ bestimmt.

Als Vergleich sei hier die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei T = 100 °C und p = 1 bar mit 2256,5 $kJ*kg^{-1}$ gegeben.

Es fällt daher auf, dass für IL3 die Ausdampfwärme immer unterhalb der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser liegt. Bei IL1 liegt der Massenanteil von Wasser, dessen Ausdampfenthalpie gleich der Verdampfungsenthalpie ist, bei x_{Wasser} = 0,023 g_{Wasser}/g_{ges}.

Diese Ergebnisse sind überraschend, da es physikalisch schwierig zu erklären ist, dass das Ausdampfen einer Komponente aus einer Mischung weniger Energie benötigt als den Reinstoff zu verdampfen. Eine höhere Ausdampfenthalpie wie bei IL1 bei Konzentrationen unterhalb von 0,023 g_{Wasser}/g_{ges} ist durch molekulare Wechselwirkungen der IL mit dem Wasser gut erklärbar. Hier ist denkbar, dass sich die IL Moleküle derart um die verbliebenen Wassermoleküle legen, dass diese sterisch am Phasenwechsel gehindert werden. Dieses Verhalten ist auch mit der Hygroskopie gut vereinbar. Auch hierbei werden Wassermoleküle an die IL angezogen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Das Unterschreiten der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser kann möglicherweise durch Verunreinigungen im Gemisch erklärt werden. Stellen diese Verunreinigungen den Leichtsieder dar, würden sie als Massenstrom auf der Waage detektiert werden und rechnerisch als Wasser betrachtet. Dies würde dazu führen, dass die errechnete Ausdampfenthalpie lediglich ein gewichteter Mittelwert des Wassers und der Leichtsieder wäre. Dieses Resultat wäre möglich, wenn konstant eine gewisse Masse Leichtsieder aus der IL ausdampfen würde. Dieser Leichtsieder könnte aus der IL entstehen, wenn diese durch thermische Belastung chemisch verändert wird, sich Teilstücke oder Seitenketten abspalten. Das anfallende Kondensat wurde nicht weiter chemisch untersucht, daher kann über den, wenn vorhandenen, Anteil Leichtsieder oder dessen chemische Zusammensetzung hier keine Aussage gemacht werden. Eine Verunreinigung mit Leichtsieder von frischer IL war zu beobachten, diese wurden jedoch vor Beginn der eigentlichen Versuche entfernt. Hierbei handelt es sich nach Aussage des Herstellers um Eduktreste aus der Produktion.

Hier wären zur vollständigen Aufklärung und Absicherung der Ergebnisse noch weitere Versuche mit einer anschließenden Analyse des Kondensates angeraten.

4.4.3 Energetische Auswertung und Berechnungen der Heizseite sowie des inneren Wärmeübergangskoeffizienten

Der in den Fallfilmverdampfer eingetragene Wärmestrom aus der Kondensation kann mittels Gleichung 4.8 bestimmt werden

$$\dot{Q} = \dot{m} * (\Delta h_V + c_P * \Delta T_K) \qquad (4.8)$$

Hierbei ist $\dot{m}$ der Massenstrom an Heizdampf, welcher hier durch den Kondensatmassenstrom gemessen wird. Δh_V ist die Kondensationsenthalpie des Dampfes, c_P die Wärmekapazität des Heizdampfkondensates und ΔT_K die Unterkühlung desselben. Der Heizdampf wird hier als gesättigt angenommen, somit muss die Abkühlung von überhitztem Dampf auf Kondensationstemperatur nicht einbezogen werden. Vergleichende Messungen von Dampfdruck und -temperatur bestätigen diese Annahme.

Massenstrom, Dampfeintrittstemperatur und Kondensattemperatur werden gemessen, die Stoffdaten Kondensationsenthalpie und Wärmekapazität werden gemäß VDI-Wärmeatlas [VDI-GVC, 2006] rechnerisch bestimmt. Hierbei wird die Kondensationsenthalpie bei dem vorliegenden Druck berechnet, die Wärmekapazität als Interpolation zwischen Kondensationstemperatur und Kondensatablauftemperatur bestimmt. Die Unterkühlung betrug bei allen Versuchen weniger als 2 K, somit ist der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Einfluss sehr gering im Vergleich zu Kondensation, dennoch wurde er einbezogen.

Mit diesen Informationen kann der eingetragene Wärmestrom berechnet werden.

Für den Energieeintrag in ein Fluid durch eine Wand gilt folgende Formel

$$\dot{Q}=k*A*\Delta T \tag{4.9}$$

Dabei ist $\dot{Q}$ der eingetragene Wärmestrom. Dieser entspricht dem oben berechneten Wärmestrom. Weiterhin ist k der Wärmedurchgangs-koeffizient, A die Verdampferfläche und ΔT die treibende Temperaturdifferenz.

k lässt sich in die einzelnen Bestandteile aufteilen, so dass gilt:

$$k=\left(\frac{1}{\alpha_i}+\frac{d_i*\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2*\lambda}+\frac{d_i}{d_a*\alpha_a}+R_f\right)^{-1} \tag{4.10}$$

Darin ist α der Wärmeübergangskoeffizient, d der Rohrdurchmesser und λ die Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials. Der Index beschreibt jeweils die Position; es wurde „i" für die Innenseite und „a" für die Aussenseite gewählt. Hier sei daran erinnert, dass die Verdampfung an der Innen- und die Kondensation des Beheizungsmediums an der Aussenseite stattfindet. Zusätzlich ist hier der Foulingwiderstand R_f eingefügt. Fouling konnte optisch nicht detektiert werden, allerdings kann die Ausbildung einer übergangshemmenden Schicht im Betrieb nicht ausgeschlossen werden, daher wird neben den Ergebnissen ohne Fouling eine Fallstudie mit einen angenommenen Foulingwiderstand von $R_f = 5*10^{-5}$ m^2*K*W^{-1} vorgestellt.

Die Wärmeübergangskoeffizienten hängen im Wesentlichen vom Fluid und dessen Strömungszustand ab. Die Dampfreynoldszahl für den maximalen Lastfall wurde zu Re_{HD} = 577 nach VDI-Wärmeatlas Kapitel J [VDI-GVC, 2006] berechnet. Die Reynoldszahl wird hier mittels des Kondensatmassenstromes am Austritt und der geometrischen und fluidischen Eigenschaften gebildet:

$$Re_{HD}=\frac{\dot{m}_{HD}}{\pi*d*\eta} \tag{4.11}$$

Damit kann der Heizdampf als ruhend angenommen werden. Daraus folgend kann der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a berechnet werden. Dies geschieht über die Nusselt Beziehung [VDI-GVC ,2006]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$Nu_D = \frac{\alpha_{HD} * l_c}{\lambda} = 0{,}693 \left(\frac{1 - \frac{\rho_{HD}}{\rho_{HD,K}}}{Re_{HD}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.12}$$

Diese Gleichung kann dann nach α_{HD} aufgelöst werden. Hierfür ergibt sich für diese Versuche ein Wert von 12700 $W*m^{-2}*K^{-1}$ mit einer Schwankungsbreite von 200 $W*m^{-2}*K^{-1}$. Die Größenordnung ist für kondensierenden Dampf zu erwarten, der Wert erscheint daher sinnvoll.

Ein analoges Vorgehen wäre für die Produktseite sinnvoll. Mit dem Vergleich der Energieströme von Heiz- und Produktseite kann eine Energiebilanz erstellt werden. Im vorliegenden Fall ist dies jedoch nicht möglich, da sowohl für die reinen IL als auch für die Wasser-IL-Gemische keine Stoffdaten vorliegen. Somit können nur mittels Annahmen bei den Stoffdaten Abschätzungen über den Energiefluss auf der Produktseite gemacht werden. Diese Abschätzungen werden nachfolgend dargelegt.

Ist aber der eingetragene Energiestrom durch den Heizdampf bekannt, kann mittels Gleichung 4.9 der Wert für den Wärmedurchgang k berechnet werden, da nun alle anderen Größen bekannt sind. Mit diesem Wert kann Gleichung 4.10 dann nach α_i aufgelöst werden, woraus sich Gleichung 4.13 ergibt.

$$\alpha_i = \left(\frac{1}{k} - \frac{d_i * \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2 * \lambda} - \frac{d_i}{d_a * \alpha_a} - R_f \right)^{-1} \tag{4.13}$$

Somit ist es möglich, aus energetischen Betrachtungen der Heizseite auf dem Wärmeübergangskoeffizienten auf der Innenseite zu schließen.

Eine Abschätzung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten auf Basis der Wärmeleitung durch den Film und das Temperaturprofil wird folgend dargestellt:

Die Filmdicke wird nach VDI mit der Formel:

$$s_{lam} = \left(\frac{3\nu^2}{\delta} \right)^{\frac{1}{3}} * Re^{\frac{1}{3}} \tag{4.14}$$

Hierbei wird Re = 15 angenommen. Dies liegt im Mittel der experimentell gefunden Werte.

Damit ergibt sich die Filmdicke zu:

$$s_{lam} = \left(\frac{3 * 10^{-10} m^4 s^2}{9{,}81 s^2 * 10 m} \right)^{\frac{1}{3}} * 15^{\frac{1}{3}} = 0{,}77\ mm$$

Daraus lässt sich der innere Wärmeübergangskoeffizient errechnen:

$$\alpha_i = \frac{\lambda}{s_{lam}} = \frac{0{,}19\ W}{0{,}77\ mK * 10^{-3} m} = 250\ \frac{W}{m^2 K} \tag{4.15}$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

In den Experimenten konnte eine Wärmestromdichte von 1 bis 8 kW*m^{-2} berechnet werden, als Annahme für die exemplarische Rechnung werden 5 kW*m^{-2} verwendet. Als Mittelwert für den äußeren Wärmeübergangskoeffizient wird hier, in Übereinstimmung mit dem VDI, ein Wert von 10000 Wm^{-2}K^{-1} genutzt. Die Heizdampftemperatur wird für diesen Fall zu 145 °C gesetzt. Dies liegt im oberen Bereich der Bandbreite.

Nun wird die Wandtemperatur auf der Heizseite bestimmt:

$$\dot{q} = \alpha_a * (T_{HD,\infty} - T_{HD,W}) \tag{4.16}$$

$$T_{HD,W} = T_{HD,\infty} - \frac{\dot{q}}{\alpha_a} = 145\,°C - \frac{5000\,Wm^2K}{10000\,Wm^2} * \left(1\frac{°C}{K}\right) = 144{,}5\,°C$$

Mit der Wärmeleitung durch die Wand kann folgend die innere Wandtemperatur berechnet werden. Danach dann die Filmtemperatur der IL an der Oberfläche:

$$T_{i,W} = T_{HD,W} - \frac{\dot{q} * s_W}{\lambda_W} = 144{,}5\,°C - \frac{5000*3*10^{-3}m^2WK}{15Wm^2} * \left(1\frac{°C}{K}\right) = 143{,}5\,°C \tag{4.17}$$

$$T_{i,F} = T_{i,W} - \frac{\dot{q}s_{lam}}{\lambda_F} = 143{,}5\,°C - \frac{5000Wm^2K}{250Wm^2} * \left(1\frac{°C}{K}\right) = 123{,}5\,°C$$

Somit ergibt sich ein Temperaturgradient im Film von 20 K. Dies ist allerdings lediglich ein rechnerisch ermittelter Wert, eine Überprüfung durch Messungen ist nicht möglich. Weiterhin kann diese Differenz nur in dieser Größe auftreten, wenn ein entsprechender Wärmestrom im Versuch auch eingetragen wird. Zum Ende der Batchversuche, beim Erreichen des stationären Zustandes geht der eingetragene Wärmestrom gegen 0, da kein Wasser mehr ausgedampft wird. Liegt kein Wärmestrom mehr vor, gleichen sich die Wand- und Filmtemperatur an, der Gradient verschwindet.

Es wurden mit den vorhandenen experimentellen Daten innere Wärmeübergangskoeffizienten berechnet. Dabei ergaben sich für die jeweiligen IL folgende in Tabelle 4.6 dargestellten über die Versuche gemittelten inneren Wärmeübergangskoeffizienten:

Tabelle 4.6: Innere Wärmeübergangskoeffizienten für die untersuchten IL

		IL1	IL2	IL3
α	[W/(m²*K)]	1089	1573	1872

Hierbei fällt auf, dass alle Werte vergleichsweise hoch liegen, für ein vergleichsweise viskoses Gemisch im laminaren Film mit geringer Abdampfrate werden üblicherweise Werte unter 1000 W*m^{-2}*K^{-1} erwartet [VDI-GVC, 2006]. Für die Mittelung der Messungen zeigte sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Wärmeübergangskoeffizient, weshalb eine Mittelung möglich war.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

In Tabelle 4.6 wurden die Mittelwerte aller Versuche gezeigt. In der folgenden Tabelle 4.7 ist beispielhaft die Datenbasis für IL2 dargestellt.

Tabelle 4.7: Versuchsergebnisse für IL2

Versuch	Mittelwert k	Mittelwert α_a	Mittelwert α_i	Mittelwert+ Fouling α_i
[-]	[W/m²K]	[W/m²K]	[W/m²K]	[W/m²K]
1	1113	12652	1419	1540
2	1125	12652	1459	1564
3	1088	12641	1380	1494
4	1305	12727	1794	1932
5	1338	12695	1815	2007
6	1299	12600	1742	1922
7	1062	12668	1336	1445
8	1134	13178	1503	1574
9	1263	12654	1676	1844
10	1193	12609	1548	1698
11	1131	12546	1451	1576
12	1304	12475	1751	1936

Hierbei ist zu sehen, dass alle Versuche für den äusseren Wärmeübergangskoeffizienten α_a sehr gute Reproduzierbarkeit zeigen, alle Werte liegen in messtechnisch gleichen Größen und in erwarteten Höhen. Daraus folgt, dass die Berechnung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten α_i, welcher ja mittels des Äusseren berechnet wird, siehe Formel 4.11, auch belastbare Ergebnisse hervorbringt. Zusätzlich zu den so errechneten Werten wurde eine Fallstudie angeschlossen, bei der von einer inneren Foulingschicht ausgegangen wurde. Diese wurde mit dem Foulingwiderstand $R_{f,i} = 5*10^{-5}$ m²*K*W^{-1} angenommen. Die Veränderung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten ist ebenfalls in Tabelle 4.7 dargestellt. Die Veränderung ist sichtbar aber nicht signifikant, kann aber als Anhaltspunkt zur Prozessauslegung und langfristigen Planung dienen.

Diese experimentell ermittelten Werte werden in Kapitel 4.4.4 mit den verschiedenen oben genannten Modellen verglichen und eingeordnet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.4.4 Auslegungsvorschläge von Fallfilmverdampfern

Die betrachteten Modelle, mit denen die rechnerisch ermittelten Werte für den inneren Wärmeübergangskoeffizienten verglichen werden, sind in Kapitel 3.9 kurz dargestellt. Für eine genauere Betrachtung dieser Modelle wird auf die Literatur verwiesen.

Eine Zusammenstellung der verwendeten Stoffwerte, welche in den Experimenten ermittelt wurden, ist in Tabelle 4.7 gegeben.

Tabelle 4.7 Verwendete Stoffwerte zur Modellierung des inneren Wärmeübergangs

		IL1	IL2	IL3
cp	kJ/(kg*K)	2,6	2,4	1,9
λ	W/mK	0,19	0,19	0,19
M	kg/s	5,13E-02	4,92E-02	4,88E-02
η	mPas	40	11	20
ρ	kg/m³	1230	1180	1170
v	m²/s	3,25E-05	9,32E-06	1,71E-05
Re	-	15	50	50

Werden obige Werte in die Modelle eingesetzt, ergeben sich dafür die in Abbildung 4.34 dargestellten Werte. Zusätzlich sind die in Kapitel 4.5.2 ermittelten experimentellen Werte dargestellt.

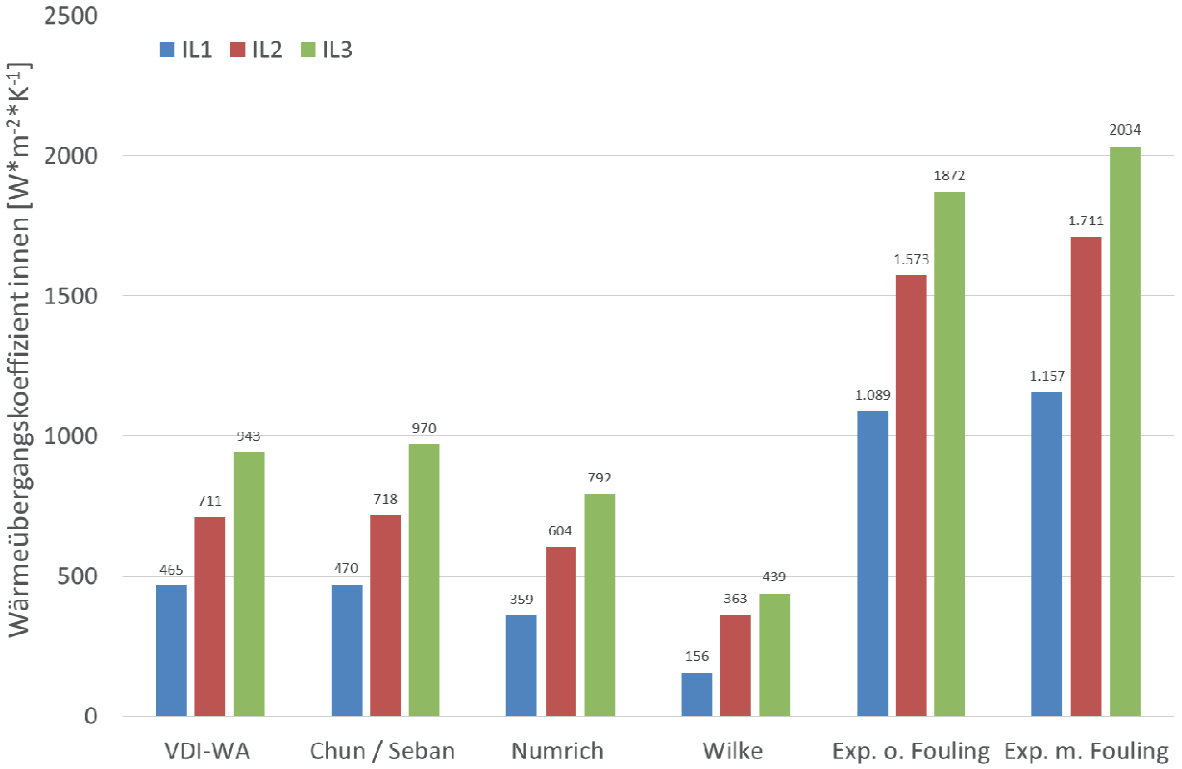

Abb. 4.34: Innere Wärmeübergangskoeffizienten der Modelle und Experimente

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Hierbei ist, wie bereits oben angedeutet, zu erkennen, dass die Modelle alle deutlich niedrigere Werte vorhersagen als die Ergebnisse im Experiment zeigen. Das Modell von Arndt wurde in dieser Darstellung nicht eingefügt, da dieses Modell noch deutlich größere Werte vorhersagt. Diese sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Innere Wärmeübergangskoeffizienten

	IL1	IL2	IL3
VDI-WA	465	711	943
Chun / Seban	470	718	970
Numrich	359	604	792
Wilke	156	363	439
Experimente	1089	1573	1872
Arndt	12911	29978	15531
Exp. m. Fouling	1157	1711	2034

Es ist deutlich zu sehen, dass das Modell von Arndt, im Gegensatz zu allen anderen Modellen, den Wärmeübergang um bis zu einen Faktor von zehn überschätzt. Zwar wurde dieses Modell für höhere Viskositäten entworfen, mit den Stoffwerten einer IL-Wasser-Mischung scheint dieses Modell jedoch nicht sinnvoll anwendbar zu sein. Allerdings ist ebenso offensichtlich, dass die anderen Modelle den Wärmeübergangskoeffizienten unterschätzen. Hierfür kann es mehrere Gründe geben:

- Stoffliche Parameter: Die Unsicherheit der Stoffwerte ist als relativ groß einzuschätzen. Für die Wärmekapazität konnte nur auf eine Messkampagne zurückgegriffen werden. Weiterhin konnten die Versuche zur externen Ermittlung der Viskosität nur bei unter 100 °C durchgeführt werden, was die Übertragbarkeit etwas einschränken könnte. Hier wirken sich auch kleine Abweichungen stark auf die Ergebnisse der Modelle aus.
- Experimentelle Parameter: Die errechneten Werte für die Experimente sind mit einer Unsicherheit behaftet. Allerdings ist hier zu sagen, dass auf Grund der großen Datenmenge die Ergebnisse durch die Mittelwertbildung belastbarer werden. Dennoch sind Messfehler nicht auszuschließen.
- Modellbedingte Fehler: Keines der Modelle wurde für die IL-Entwässerung ausgearbeitet, vielmehr sind sogar einige der Modelle an komplett anderen Apparaten erstellt wurden.

Vergleichend ist zu sagen, dass eine Auslegung einer Anlage auf der Basis des VDI-Modells je nach IL um mehr als den Faktor zwei zu groß dimensioniert würde. Dies würde zwar die Kosten höher ausfallen lassen als nach den Experimenten eigentlich erforderlich, allerdings würde mit der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Anlage die Entwässerung trotzdem mindestens spezifikationsgemäß ablaufen. Da der VDI-Wärmeatlas als rechtssichere Auslegung betrachtet wird, kann eine Auslegung damit vorgenommen werden. Langfristig sollte ein Modell für die IL-Entwässerung etabliert werden. Dies erfordert eine ausreichend große Datenbasis. Diese Datenbasis wurde mit den durchgeführten Experimenten begonnen, muss jedoch zur Erstellung eines Modells noch erweitert werden.

4.5 Langzeitversuche

Parallel zu den vorgenannten Versuchen sind Langzeitversuche durchgeführt wurden. Diese Versuche hatten das Ziel, den Gleichgewichtswassergehalt der IL bei Umgebungsbedingungen festzustellen. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.10 dargelegt. Nach der sechswöchigen Verweilzeit bei Umgebungsbedingungen wurden folgende Wassergehalte ermittelt, die in Tabelle 4.9 dargestellt sind.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Langzeitversuche mit den IL

		IL1	IL2	IL3
Wassergehalt [g/g]	Abnahme	0,272	0,261	0,373
Wassergehalt [g/g]	Zunahme	0,246	0,225	0,362

Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen insofern, als dass die Ergebnisse der Abnahmeversuche, welche mit 0,5 g_{Wasser}/g_{ges} angesetzt wurden, generell über den Versuchsergebnissen der Zunahmeversuche, welche mit wasserfreier IL begannen, liegen. Es ist ebenfalls zu sehen, dass die Wassergehalte der jeweiligen IL in Zu- und Abnahmeversuchen dicht beieinander liegen. Die Differenz erklärt sich aus dem asymptotischen Verhalten des Hygroskopiegradienten. Nahe am Gleichgewichtspunkt ist die hygroskopische Triebkraft nur noch sehr gering, der Wassergehalt ändert sich daher nur sehr langsam. Allerdings wurde die Versuchszeit als ausreichend betrachtet, dem Gleichgewichtspunkt so nahe wie mit apparativem und zeitlichem Aufwand vertretbar zu kommen. Die Differenz der Wassergehalte liegt erst in der zweiten Nachkommastelle vor und gibt so den Gleichgewichtspunkt für die meisten Anwendungen ausreichend genau wieder. Auffällig ist hier wieder die Ähnlichkeit der Wassergehalte von IL1 und IL2, welche sich zwischen 0,246 und 0,272 g_{Wasser}/g_{ges}, respektive 0,225 und 0,261 g_{Wasser}/g_{ges} bewegen. Im Gegensatz dazu liegt der Wassergehalt von IL3 mit 0,362 bis 0,373 g_{Wasser}/g_{ges} deutlich höher. Dieser Trend kann auch bei den Entwässerungsversuchen beobachtet werden. Beispielsweise sei hier auf Abbildung 4.12 verwiesen, die die Batch-ergebnisse aller drei IL im Vergleich zeigt. Analog zu den Langzeitversuchen ist auch dort zu sehen, dass der Wassergehalt bei IL3, bei gleichen Umgebungsbedingungen im Temperaturbereich unterhalb 120 °C, oberhalb

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

derer von IL1 und IL2 liegt. Diese beiden IL liegen auch dort in den Wassergehalten dicht zusammen. Somit sind die Ergebnisse als konsistent anzusehen.

Die ermittelten Wassergehalte zeigen auch die Notwendigkeit einer Entwässerung sowie der Lagerung in einer wasserfreien Umgebung. Steht die IL längere Zeit mit der Umgebung in Kontakt, reichert sich Wasser an. Dies kann die Stoffeigenschaften nachteilig beeinflussen und sogar den Einsatz der IL für die Prozessaufgabe unmöglich machen. Weiterhin geht mit der Erhöhung des Wassergehaltes auch eine Volumenzunahme einher, welche ebenfalls apparativ kompensiert werden muss, um keinen Verlust an IL durch überlaufende Behälter oder einen Eintrag in andere Apparate zu erleiden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwässerung von Ionischen Flüssigkeiten im Fallfilmverdampfer untersucht. Hierzu wurden Versuche im Fallfilmverdampfer und in einer Siedeblase durchgeführt. Bei den Versuchen im Fallfilmverdampfer wurden sowohl Batchexperimente als auch Versuche zur kontinuierlichen Entwässerung durchgeführt. Die Versuchsanlage war ein Einrohr-Fallfilmverdampfer. Die Beheizung erfolgte mit Sattdampf, dessen Druck regelbar war, um die Kondensationstemperatur festzulegen. Der Umlauf wird über eine Zahnradpumpe geregelt und mittels eines Durchflussmessers überwacht. Der Druck auf der Produktseite ist über eine Vakuumpumpe regelbar. Für kontinuierliche Versuche kann ein Feedstrom über eine Magnetdosierpumpe eingestellt und ein Sumpfstrom über Regelventile abgezogen werden. Es können Proben zur Wassergehaltsbestimmung genommen werden. Zwecks Bilanzierung werden sowohl das Heizdampfkondensat als auch das Produktkondensat gravimetrisch erfasst. Bei kontinuierlichen Versuchen werden ebenfalls die Feed- und Sumpfmassenströme erfasst.

In der Siedeblase wurden Versuchsreihen durchgeführt, welche mit den Ergebnissen der Versuche im Fallfilmverdampfer verglichen werden. Hier konnte die Temperatur in der Blase mittels Ölbeheizung eingestellt werden. Analog zur Fallfilmanlage ist der Druck hier ebenfalls mit einer Vakuumpumpe einstellbar. Zur Wassergehaltsbestimmung werden ebenfalls Proben entnommen.

Alle Proben wurden mittels Karl-Fischer-Titration auf den Wassergehalt untersucht. Hierbei wurde jede Probe mittels Dreifachbestimmung untersucht. Die drei Ergebnisse wurden gemittelt, um den Wassergehalt der Probe festzulegen. Bei signifikanten Abweichungen innerhalb der drei Ergebnisse wurde die komplette Messung wiederholt.

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt:

- 2–Methyl–2–hydroxiethylammonium–Methylsulfonat (IL1)
- 1–Ethyl–3–Methylimidazolium–Ethylsulfat (IL2)
- 1–Ethyl–3–Methylimidazolium–Methylphosphonat (IL3)

Alle drei IL sind kommerziell erhältlich und werden bereits zum Teil industriell verwendet. Allerdings stellen diese drei ausgewählten IL nur einen sehr kleinen Teil der gesamten Palette der möglichen Variationen der IL dar. Allerdings wurden bisher noch keine großtechnischen Versuche zur Entwässerung von IL veröffentlicht. Somit wurden diese IL als erster Schritt zum Aufbau einer Datenbasis genutzt, und um die generelle Machbarkeit zu evaluieren. Zwei der IL sind Imidazolium-basiert, eine Ammonium-basiert. Diese beiden Grundgerüste finden weite Verwendung bei der Herstellung

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der IL und können mit einer Vielzahl von Modifikationen versehen werden. Hierzu werden Seitenketten angefügt. Diese können unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten. Zusätzlich kann das Gegenion variiert werden. Daraus ergibt sich eine große Bandbreite an möglichen IL. Aus dieser Bandbreite wurden die drei genannten IL exemplarisch betrachtet.

Alle drei IL wurden sowohl im Fallfilmverdampfer als auch in der Siedeblase auf ihre jeweilige Entwässerbarkeit untersucht. Hierzu wurden zuerst Batchversuche durchgeführt. Eine Mischung aus Wasser und der IL wurde in die jeweilige Anlage eingefüllt und dann bei konstantem Druck und Temperatur bis zum Gleichgewicht entwässert. Das Gleichgewicht wurde erreicht, wenn kein Kondensatanfall mehr beobachtet wurde. Nach einer entsprechenden Wartezeit, um sicherzustellen, dass das Gleichgewicht wirklich erreicht wurde, konnte die Temperatur angehoben werden, um den nächsten Gleichgewichtspunkt zu untersuchen. Da der Gleichgewichtswassergehalt mit steigender Temperatur absinkt, kann so seriell für eine Druckstufe das gesamte Temperaturspektrum untersucht werden. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass bei jedem Messpunkt Kondensatanfall zu beobachten war. Damit kann sichergestellt werden, dass immer genau das Gleichgewicht gemessen werden konnte.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsanlagen werden verglichen. Hierbei zeigt sich, dass die IL in der Siedeblase bei gleichen Prozessbedingungen einen geringeren Wassergehalt erreicht. Dies ist bei allen drei IL zu beobachten. Somit konnte gezeigt werden, dass im Fallfilmverdampfer zwar eine Entwässerung stattfindet, die Entwässerung auch einen stationären Zustand erreicht, welcher jedoch nicht dem in der Siedeblase entspricht. Hierbei ist zu bemerken, dass in beiden Fällen das jeweilige Gleichgewicht nachweislich erreicht wurde, da auch bei längerer Versuchsdauer keine Änderung des Wassergehaltes beobachtet werden konnte. Somit kann gezeigt werden, dass die Entwässerung im Fallfilmverdampfer unter den gegebenen Bedingungen gut möglich ist, jedoch einen etwas höheren Wassergehalt ergibt, als eine vergleichbare Entwässerung in der Siedeblase. Hier sind die erreichten stationären Zustände offenbar nicht identisch. Als Grund hierfür können mehrere Faktoren angeführt werden. Unter anderem ist der apparative Aufbau der beiden Anlagen deutlich anders. Weiterhin kann der erzeugte Brüden sich mit der Flüssigkeit im Verlauf des Verdampferrohres und im Brüdenabscheider wieder rückvermischen. Das gefundene Verhalten entspricht nicht der Erwartung, da angenommen wurde, dass eine Entwässerung aus einem dünnen Film besser ablaufen würde. Dies konnte in zeitlicher Hinsicht bestätigt werden, da die Gleichgewichtseinstellungen trotz größerer Füllmenge im Fallfilmverdampfer schneller abgeschlossen ist.

Für die Gleichgewichtswassergehalte im Fallfilmverdampfer wurde mittels Matlab ein Programm erstellt, mit dem der Wassergehalt für gewählte

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Drücke und Temperaturen für die jeweilige IL errechnet werden kann. Weiterhin wurde das Programm erweitert, um die Viskosität als Indikator für den Wassergehalt nutzen zu können. Dies ist für industrielle Anwendungen ein sinnvoller Stoffparameter, da er im Gegensatz zum Wassergehalt leicht online im Prozess genau bestimmbar ist. Hier konnte mit den vorliegenden Daten jedoch nur eine erste Version erstellt werden, weitere Daten sind notwendig, um verlässlichere Vorhersagen tätigen zu können.

Aus den Gleichwichtsdaten der Batchversuche konnten die Ausdampfenthalpien für Wasser aus dem IL-Wasser-Gemisch errechnet werden. Hier wurde festgestellt, dass die Ausdampfenthalpie eine Funktion des Wassergehaltes ist. Die berechneten Ausdampfenthalpien sind im ähnlichen Bereich wie die reinen Wassers, schwanken jedoch mit der Konzentration des Wassers in der IL und erreichen zum Teil auch Werte, die unterhalb der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser liegen. Dies kann unter anderem mit ausdampfendem Leichtsieder erklärt werden, dessen geringere Ausdampfenthalpie den gefundenen Wert nach unten beeinflusst.

Als Weiteres wurden Versuche zur kontinuierlichen Entwässerung im Fallfilmverdampfer durchgeführt. Hierbei wurde der Feedmassenstrom variiert. Damit wurde die Verdampferleistung bestimmt, sowie aus den Bilanzen die Wärmeübergangskoeffizienten für die Aussen- und Innenseite errechnet. Dabei zeigte sich, dass die errechneten Wärmeübergangskoeffizienten für die Innenseite deutlich über den Werten der Modelle liegen, die als Vergleich betrachtet wurden.

Schließlich wurde der Gleichgewichtswassergehalt der drei IL für Atmosphärenbedingungen festgestellt. Dabei wurde sowohl die Zunahme als auch die Abnahme des Wassers in der Mischung betrachtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass folgende Ziele erreicht wurden:

- Es konnte gezeigt werden, dass die Entwässerung von IL in Fallfilmverdampfern möglich ist.
- Es konnten Gleichgewichtswassergehalte für drei verschiedene IL bei mehreren Druck- und Temperaturstufen ermittelt werden.
- Ein Programm wurde erstellt, mit dem sowohl der Gleichgewichtswassergehalt also auch die Viskosität bei gegebenen Umgebungsbedingungen errechnet werden können.
- Es wurden vergleichende Versuche in der Siedeblase durchgeführt und mit denen des Fallfilmverdampfers verglichen.
- Die Ausdampfenthalpien für die drei IL wurden bestimmt. Es konnte eine Abhängigkeit von Wassergehalt gefunden werden.
- Die Möglichkeit der kontinuierlichen Entwässerung wurden untersucht und die maximale Verdampferleistung abgeleitet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

- In Langzeitversuchen wurde der Gleichgewichtswassergehalt bei Atmosphärenbedingungen festgestellt.

Da diese Arbeit die erste in der Vereinigung der beiden Themenbereiche Fallfilmverdampfung und Ionischer Flüssigkeiten darstellt, kann hier nur der Anfang gemacht werden. Eine generelle Machbarkeit der Entwässerung konnte gezeigt werden, daher erscheinen weitere Untersuchungen sinnvoll. Hierbei sollten zum einen weitere IL untersucht werden, um die Zusammenhänge zwischen verschiedenen funktionalen Gruppen und dem Entwässerungsverhalten darstellen zu können. Weiterhin ist Wasser lediglich eine mögliche Verunreinigung, daher kann es sich als sinnvoll erweisen, andere Verunreinigungen auf ihre Abtrennbarkeit im Fallfilmverdampfer zu untersuchen. Mit einer größeren Datenbasis sollte dann auch ein Modell erstellt werden, mit dem der Wärmeübergang in eine IL-Wasser-Mischung vorhergesagt werden kann. Mit der vorhandenen Datengrundlage konnte dies noch nicht geleistet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Literaturverzeichnis

Al-Sibai, F. 2004. *Experimentelle Untersuchung der Strömungscharakteristik und des Wärmeübergangs bei welligen Rieselfilmen.* Aachen : RWTH Aachen, 2004.

Arndt, S. 2011. *Fallfilmverdampfung viskoser Reinstoffe unter Berücksichtigung der Einlaufgeometrie.* Göttingen : Cuvillier Verlag , 2011.

Aspen Technology Inc. 2004. Aspen Properties. 2004.

Brauer, H. 1956. Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen. *VDI-Forschungsheft.* 1956, Bd. 457, 22.

Cao, Y., et al. 2013. Water Sorption in Functionalized Ionic Liquids: Kinetics and Intermolecular Interactions. *Ind. Eng. Chem Res.* 2013, Bd. 52.

Chun, K und R., Seban. 1971. Heat transfer to evaporating films. *J. Heat Mass Transfer.* 1971, Bd. 93, 391.

Fischer, K. 1935. Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angew. Chem.* 1935, Bd. 48, 26.

Kömpf, M. 2006. Mobility under High Pressure. *Linde Technology Report.* 2006, 24-29.

Kondo, Y., Yagi, S., Koyama, T., Tsuboi, R., Sasaki, S. 2012. Lubricity and corrosiveness of ionic liquids for steel-on-steel sliding contacts. *Journal of Engineering Tribology.* 2012, Bd. 11, 226.

Konrad, H., Rambke, K. 1971. Physikalische Eigenschaften flüssiger Milchprodukte. *Nahrung.* 15, 1971, 269-277.

Kosan, B., Dorn, S., Meister, F., Heinze, T. 2010. Preparation and subsequent shaping of cellulose acetates using ionic liquids. *MMENF.* 2010, Bd. 295, 7.

Kuschnerow, J. C., M., Wesche und S., Scholl. 2011. Ökobilanzielle Bewertung des Einsatzes rezyklierter ionischer Flüssigkeiten als Umesterungskatalysatoren. *Chem. Ing. Tech.* 2011, Bd. 83, 19.

Kuschnerow, J.C., et al. 2013. Continuous transesterification with acidic ionic liquids as homogeneous catalysts. *Chemical Engineering & Technology.* 2013, Bd. 36, 10.

Lehnberger, A. 2002. *Wärmeübergang im Fallfilmverdampfer mit glatten und profilierten Rohren bei kleinen Temperaturgefällen.* Düsseldorf : VDI-Verlag, 2002. 3-18-373403-6.

Mase, M. 2004. Erstes technisches Verfahren mit Ionischen Flüssigkeiten. *Chemie in unserer Zeit.* 2004, Bd. 38, 434 - 483.

Müller-Steinhagen, H. 1993. Methoden zur Verminderung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. *Chem. Ing. Tech.* 1993, Bd. 65, 5.

Numrich, R. 1992. Wärmeübergang bei der Fallfilmverdampfung. *Wärme- und Stoffübertragung.* 1992, Bd. 27, 331.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Palen, J.W., Wang, Q. und Chen, C. 1994. Falling Film Evaporation of Binary Mixtures. *AIChE Journal.* 1994, Bd. 40, 2.

Prost, J.S., Gonzáles, M.T. und Urbicain, M.J. 2006. Determination and correlation of heat transfer coefficients in falling film evaporator. *J. Food Eng.* 2006, Bd. 73, 320.

Rodriguez, H. und Brennecke, J.F. 2006. Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water and Ionic Liquid. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 2006, 2145-2455.

Schlücker, E. 2011. Ionische Flüssigkeiten in der Maschinentechnik. *Chem. Ing. Tech.* 2011, Bd. 9, 1476.

Schöffski, K. 2000. Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration. *Chemie in unserer Zeit.* 2000, Bd. 34, 3.

Scholl, S. und Rinner, M. 2006. Verdampfung und Kondensation. [Buchverf.] R. Goedecke. *Fluidverfahrenstechnik.* Weinheim : Wiley-VCH, 2006.

Scholl, S., et al. 2011. *Steigerung der technischen Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit Ionischer Flüssigkeiten und der mit ihnen durchgeführten Verfahren durch kostengünstige und produktschonende Entwässerung.* s.l. : AIF, 2011. 15827 N 1.

Siebeneck, K., et al. 2015. Pillow Plate Heat Exchangers – Investigation of Flow Characteristics and Wetting Behavior at Single-Flow Conditions. *Chem. Ing. Tech.* 87, 2015, Bd. 3, 235-243.

Tan, S., MacFarlane, D. 2009. Ionic Liquids in Biomass Processing. *CurrChem.* 2009, Bd. 290, 311-339.

VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg. (VDI). 2006. *VDI-Wärmeatlas 10. Aufl.* Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 2006.

Wang, J.F., Li, C.X. und Wang, Z.H. 2007. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems. *J. Chem Eng. Data.* 52, 2007, 1307-1312.

Wasserscheid und P, Welten, T. 2003. *Ionic Liquids in Synthesis.* Weinheim : Wiley-VCH, 2003.

Weiß, S. 1987. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. 1. Auflage. Weinheim : VCH-Verlag Ges., 1987.

Wellner, N., et al. 2011. Dewatering of ionic liquids in a falling film evaporator. *Chem. Ing. Tech.* 2011, Bd. 83, 9.

Wellner, N., Siebeneck, K., Scholl, S. 2015. Continuous dehydration of Ionic Liquids in a falling film evaporator. *Sep.Purif.Techn.* 2015, Bde. 44-51, 150.

Wiegand, J. 1971. Falling-filrn Evaporators and their Applications in the Food Industry. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology.* 12, 1971, Bd. 21, 351-358.

Wilke, W. 1962. Wärmeübergang an Rieselfilmen. *VDI Forschungshefte.* 1962, Bd. 490.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

TEGO®IL 2Ms:
Systemdruck: 50mbar
Heizdampftemperatur: 120°C
Umlauf: 150 l/h

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt Batch	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt Konti - Batch	Quelle
	[kg/h]	[kg/h]	[Gew.%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]		
1	1,146	1,059	1,22	1,16	10,13	0,06	Tego 1,0 - 22.09.2010_1
2	0,976	0,704	1,12	0,98	6,97	0,14	Tego 1,0 - 22.09.2010_2
3	1,0249	0,88	1,09	0,98	6,04	0,11	Tego 1,0 - 23.09.2010
4	2,028	1,851	1,02	0,72	5,92	0,3	Tego 2,0 - 11.10.2010
5	1,9582	1,838	1,07	0,82	6,07	0,25	Tego 2,0 - 12.10.2010_1
6	2,044	1,868	1,08	0,83	5,44	0,25	Tego 2,0 - 12.10.2010_2
7	2,528	2,0355	1,53	1,16	6,79	0,37	Tego 2,5 - 05.10.2010_2
8	2,49	2,2975	1,2	0,98	6,57	0,22	Tego 2,5 - 06.10.10
9	2,369	2,016	1,07	0,87	6,05	0,2	Tego 2,5 - 07.10.2010_1
10	2,95	2,829	1,15	0,79	5,89	0,36	Tego 3,0 - 07.10.2010_2
11	2,894	2,703	1,21	0,8	5,8	0,41	Tego 3,0 - 08.10.2010
12	2,93	2,539	1,11	0,79	5,94	0,32	Tego 3,0 - 09.10.2010
13	3,308	2,8781	1,07	0,84	5,8	0,23	Tego 3,6 - 01.10.2010_1
14	3,394	3,235	1,49	1,09	6,08	0,4	Tego 3,6 - 01.10.2010_2
15	3,564	3,017	1,14	0,81	5,74	0,33	Tego 3,6 - 30.09.2010
16	3,874	3,565	1,41	0,97	6,86	0,44	Tego 4,0 - 02.10.2010
17	4,133	3,405	1,42	0,97	6,77	0,45	Tego 4,0 - 04.10.2010
18	3,953	3,696	1,39	1,02	6,73	0,37	Tego 4,0 - 05.10.2010_1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

ECOENGTM 212
Systemdruck: 50mbar
Heizdampftemperatur: 120°C
Umlauf: 150 l/h

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt [Gew.-%]	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt Konti - Batch	
	[kg/h]	[kg/h]	[Gew.%]		[Gew.-%]		
1	2,194	1,881	1,14	0,56	6,2	0,58	ECOENG 2,0 - 15.09.2010
2	2,068	1,793	0,86	0,52	5,86	0,34	ECOENG 2,0 - 16.09.2010
3	2,142	1,879	0,95	0,58	5,86	0,37	ECOENG 2,0 - 16.09.2010_2
4	2,746	2,5291	1,03	0,75	6,01	0,28	ECOENG 2,5 - 13.09.2010
5	2,719	2,446	0,94	0,51	6,01	0,43	ECOENG 2,5 - 14.09.2010_1
6	2,758	2,471	0,88	0,67	6,2	0,21	ECOENG 2,5 - 14.09.2010_2
7	3,083	2,681	0,92	0,74	6,39	0,18	ECOENG 3,0 - 07.09.2010
8	3,132	2,7	0,873	0,62	6,46	0,253	ECOENG 3,0 - 08.09.2010rep
9	3,043	2,573	0,96	0,69	6,28	0,27	ECOENG 3,0 - 08.09.2010_2
10	3,96	3,6	1,08	0,76	5,65	0,32	ECOENG 3,6 - 02.09.2010_1
11	3,96	3,6	1,04	0,74	6,34	0,3	ECOENG 3,6 - 02.09.2010_2
12	3,966	3,561	1,03	0,69	7,1	0,34	ECOENG 3,6 - 06.09.2010

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

IL3
Systemdruck: 100mbar
Heizdampftemperatur: 120°C
Umlauf: 100, 150, L/h

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt	
	[kg/h]	[kg/h]	[Gew.%]		[Gew.-%]		
1	2,033	0	4,66	4,03	8,44	0,63	08.01.2013
2	2,313	1,62	5,44	5,26	7,31	0,18	22.01.2013
3	1,74	1,54	5,48	4,64	9,98	0,84	29.01.2013 _1
4	1,647	0,94				0	29.01.2013_2
5	2,28	0,4167	6,18	6	6,87	0,18	05.02.2013
6	-6,0467	4,9389	-0,18	3,36	0,35	0	06.02.2013_1
7	-0,0427	0,018	4,2	4,2	9,13	0	06.02.2013_2
8	0,48267	0,01056	4,2	4,2	9,12	0	11.02.2013_1
9	-0,04267	0,018		8,19	12,12	-8,19	11.2.2013_2
10	5,6467	0,0111	4,92	5,25	24,55	-0,33	25.02.2013_1
11	4,558	0,43111	4,9	4,98	8,72	-0,08	25.02.2012_2
12	2,106	0,7955	8,57	5,39	10,11	3,18	25.02.2013_3
13	5,6467	0,01111	7,71	5,4	8,04	2,31	26.02.2012_1
14	4,558	0,43111				0	26.02.2012_2
15	2,96667	3,6				0	26.02.2012_3
17	1,6593	1,7262	4,37	4,46	10,08	-0,09	04.03.2013_2
18	1,479	2,013	5,08	4,95	6,7	0,13	07.03.2013_1
19	0,975	2,238	4,7	5,18	6,56	-0,48	07.03.2013_2
20	1,4052	1,5258	4,94	7,03	12,91	-2,09	11.03.2013_1
21	1,4272	1,4913	4,7	5,26	10,81	-0,56	11.03.2013_2
22	0,528	0,7508	5,23	6,13	11,13	-0,9	18.03.2013_1
23	0,762	0,708	4,77	5,83	10,18	-1,06	18.03.2013_2
24	0,366	0,552	5,07	5,04	9,6	0,03	27.03.2013_1
25			5,9	5,94	9,44	-0,04	27.03.2013_2
26	1,094	0,54	5,68	6,4	10,6	-0,72	03.04.2013_1
27				6,07		-6,07	03.04.2013_2

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt [Gew.-%]	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt Konti - Batch	
28	9,428	10,864	5,64	5,39	10,02	0,25	17.04.2013
29	3,32	4,14	6,14	5,95	10,50	0,19	22.04.2013
30	6,04	4,734	6,91	5,04	10,64	1,87	24.04.2013_1
31	5,4876	5,4066	4,9	5,91	9,09	-1,01	24.04.2013_2
35	3,2346	4,8906	3,75	6,29	10	-2,54	08.05.2013_2
37	1,04006	0,95657	3,69	4,03	9,1	-0,34	15.05.2013_1
39	1,01494	0,92854	3,83	4,84	18,82	-1,01	22.05.2013_1
40	1,2635	1,1985	4,19	3,81	22,98	0,38	22.05.2013_2
41	1,17036	1,20228	5	4,47	36,65	0,53	29.05.2013_1
42	1,0114	0,9303	3,63	7,15	35,23	-3,52	29.05.2013_2
43	2,1206	2,2002	4,65	3,85	21,1	0,8	05.06.2013_1
44	2,0448	2,5374	3,78	5,19	26,24	-1,41	05.06.2013_2
45	2,141	2,6678	4,53	4,34	33,15	0,19	05.06.2013_3
46	1,9958	2,5682	5,9	4,99	43,94	0,91	05.06.2013_4
47	2,9841	3,8325	4,85	8,06	19,52	-3,21	12.06.2013_1
16	1,0581	1,8297	4,58	4,4	9,51	0,18	04.03.2013_1
32	8,928	21,762	5,35	6,52	8,75	-1,17	06.05.2013_1
33	1,551	1,641	5,52	5,63	8,97	-3,45	06.05.2013_2
36	0,876	1,596	3,79	4,11	9,97	-0,32	13.05.2013_1
38	1,0035	0,8024	4,08	3,76	8,51	0,32	15.05.2013_2
48	4,0284	1,2168	4,25	5,52	26,87	-1,27	12.06.2013_2
49	4,1388	4,1961	5,28	4,36	34,92	0,92	12.06.2013_3
50	4,1352	4,9305	6,3	4,53	43,18	1,77	12.06.2013_4
51	6,8352	7,2618	4,03	4,68	20,76	-0,65	09.09.2013_1
52	6,8442	7,434	5,22	4,37	26,62	0,85	09.09.2013_2
53	6,9696	7,4016	5,28	4,8	36,68	0,48	09.09.2013_3
54	6,552	8,3754	9,23	5,18	44,71	4,05	10.09.2013_1
55	5,8764	5,9304	4,93	4,86	21,1	0,07	10.09.2013_2
56	5,343	5,3166	6,91	5,33	28,9	1,58	10.09.2013_3
57	6,2502	6,0912	10,11	10,92	33,37	-0,81	11.09.2013_1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt [Gew.-%]	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt Konti - Batch	
58	5,7834	6,5784	6,49	11,66	43,8	-5,17	11.09.2013_2
59	7,5396	8,3826	5,49	5,93	24,67	-0,44	12.09.2013_1
60	7,38	8,097	5,92	6,18	31,22	-0,26	13.09.2013_1
61	7,4628	7,6032	6,54	5,42	37,15	1,12	13.09.2013_2
62	7,3686	7,599	6,3	7,06	42,33	-0,76	13.09.2013_3
63	5,51138	6,3385	5,6	5,99	22,55	-0,39	18.09.2013_1
64	5,982	6,3708	4,92	5,53	31,53	-0,61	18.09.2013_2
65	5,9334	6,2649	5,11	4,88	35,95	0,23	18.09.2013_3
66	5,8326	6,2208	4,94	5,69	40,14	-0,75	19.09.2013_1
67	4,8534	4,8645	4,94	6,03	19,53	-1,09	19.09.2013_2
68	4,8675	5,2962	5,24	5,19	26,22	0,05	19.09.2013_3
69	4,9482	5,2422	5,14	8,57	39,76	-3,43	20.09.2013_1
70	4,7601	4,9665	6,29	6,91	42,97	-0,62	20.09.2013_2
71	1,7468		5,93	6,16	100	-0,23	30.09.2013_1
72	4,5471		7,15	4,16	100	2,99	30.09.2013_2
73	5,055		7,26	5,13	100	2,13	01.10.2013_1
74	7,0404		7,1	3,53	100	3,57	01.10.2013_2
75	2,9181		7,84	4,44	100	3,4	01.10.2013_3
76	6,7992		8,31	4,97	100	3,34	02.10.2013_1
77	5,9676		7,71	4,58	100	3,13	02.10.2013_2
78	3,0426		8,13	4,35	100	3,78	02.10.2013_3
79	4,8588		8,56	4,99	100	3,57	02.10.2013_4
80	1,0905		4,8	6,55	100	-1,75	07.10.2013_1
81	5,2062	5,3586	6,52	4,15	24,97	2,37	27.02.2014_1
82	5,0754	5,167	4,7	3,49	13,73	1,21	27.02.2014_2
83	5,0778	5,0088	5,61	3,33	31,47	2,28	10.03.2014_1
84	4,6695	4,7364	5,86	3,52	42,52	2,34	10.03.2014_2
85	4,6908	4,8902	4,8	3,11	25,23	1,69	10.03.2014_3
86	5,9694	6,1469	5,2	3,39	42,54	1,81	10.03.2014_4
87	5,8866	5,9378	3,75	3,4	38,2	0,35	11.03.2014_1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Versuch	Durchfluss Feed	Durchfluss Sumpf	Endwassergehalt Konti	Ggw.-Wassergehalt [Gew.-%]	Feed-Wassergehalt	Delta Wassergehalt Konti - Batch	
88	6,0558	5,9307	4,14	1,57	31,12	2,57	11.03.2014_2
89	6,0456	5,9138	5,16	5,05	36,4	0,11	11.03.2014_3
90	8,5284	8,3505	4,27	4,13	42,4	0,14	17.03.2014_1
91	7,5588	7,3788	4,5	3,34	20,78	1,16	17.03.2014_2
92	4,8792	4,7944	4,84	3,2	18,04	1,64	17.03.2014_3
93	3,1347	3,0426	4	3,32	20,83	0,68	17.03.2014_4
94	1,1743	1,1272	4,57	3,96	20,06	0,61	18.03.2014_1
95	1,056		3,82	4,46	100	-0,64	18.03.2014_3
96	1,0478	1,0291	4,07	3,28	41,31	0,79	25.03.2014_1
97	3,0452		29,66	3,95	100	25,71	02.04.2014_1
98	1,017		4,19	3,44	100	0,75	07.04.2014_1
99	0,7821		4,48	3,47	100	1,01	07.04.2014_2
100	0,5046		4,27	3,18	100	1,09	08.04.2014_1
101	0,5089		4,45	3,39	100	1,06	08.04.2014_2
102	0,776		4,25	3,08	100	1,17	14.04.2014_1
103	0,9379	1,0213	4,25	3,08		1,17	30.04.2014_1
104	1,0925	0,9724	3,29	3,19	19,22	0,1	06.05.2014_1
105	1,0516	0,9882	3,94	3,46	19,04	0,48	06.05.2014_2
106	3,0105	3,0022	4,4	3,85	19,86	0,55	06.05.2014_3
107	2,9670	2,9940	4,77	4,68	22,46	0,09	08.05.2014_1
108	2,9868	2,7122	6,87	6,89	27,33	-0,02	08.05.2014_2
109	3,0825	2,8692	6,2	5,79	24,63	0,41	08.05.2014_3
110	0,9832	0,97225714	4,33	3,38	29,63	0,95	12.05.2014_1
111	1,02621429	1,03588571	4,27	5,7	25,96	-1,43	12.05.2014_2
112	2,8989	3,1152	5,85	4,09	34,37	1,76	15.05.2014_1
113	3,0459	3,0006	5,24	5,62	32,86	-0,38	15.05.2014_2

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.