

# Phasengleichgewichte und kritische Kurven binärer Systeme aus Ammoniak und Kohlenwasserstoff<sup>[\*\*]</sup>

Von Harro Lentz und Ernst Ulrich Franck<sup>[\*]</sup>

Flüssiges oder überkritisches Ammoniak ist verschiedentlich als Extraktionsmittel vorgeschlagen worden. In der Tat ist sein Lösungsvermögen für sehr unterschiedliche Stoffgruppen beträchtlich. Auskunft darüber gibt das Phasendiagramm. Solche Phasendiagramme für binäre Systeme aus Ammoniak und Kohlenwasserstoffen werden anhand der kritischen Kurven diskutiert. Apparaturen und Methoden zur Messung der Phasengleichgewichte bei hohen Drücken werden beschrieben.

## 1. Einleitung

Als mobile Phase für Extraktions- und Chromatographieverfahren kommt auch Ammoniak in Frage<sup>[1]</sup>. Ammoniak gilt als gutes Lösungsmittel, besonders für stickstoffhaltige Verbindungen, und sein kritischer Punkt liegt im technisch günstigen Bereich ( $T_c = 132.24^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 113.53 \text{ bar}$ ,  $V_c = 72.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Für die Verwendung als Extraktionsmittel ist die Kenntnis der Lösungseigenschaften, d. h. der Phasengleichgewichte von Mischungen aus Ammoniak mit anderen Stoffen erwünscht. Im vorliegenden Beitrag werden experimentelle Ergebnisse der Untersuchung einiger Phasengleichgewichte und die zugehörigen kritischen Kurven von Mischungen aus Ammoniak und als exemplarisch ausgewählten Kohlenwasserstoffen zusammengestellt und diskutiert. Die benutzten Meßmethoden und Apparaturen werden erläutert.

Ammoniak-Stickstoff<sup>[2, 3]</sup> war das erste System, dessen Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht und kritische Kurve bis zu hohen Drücken untersucht wurden. Messungen an Ammoniak-Argon<sup>[4, 5]</sup> und Ammoniak-Helium<sup>[6]</sup> wurden später publiziert. Diese Systeme haben unterbrochene kritische Kurven, während für Ammoniak-Wasser<sup>[7]</sup> eine zusammenhängende kritische Kurve gefunden wurde. Das Phasengleichgewicht des Systems Ammoniak-Kohlendioxid<sup>[8]</sup> konnte wegen chemischer Reaktionen nicht vollständig untersucht werden.

Das Verhalten von Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Mischungen ist für NH<sub>3</sub>-Methan<sup>[9, 10]</sup>, NH<sub>3</sub>-Ethan<sup>[11–13]</sup>, NH<sub>3</sub>-n-Butan<sup>[14]</sup>, NH<sub>3</sub>-2,2,4-Trimethylpentan<sup>[15]</sup>, NH<sub>3</sub>-Cyclohexan<sup>[16]</sup>, NH<sub>3</sub>-o-Xylool<sup>[17]</sup> und NH<sub>3</sub>-Acetylen (teilweise)<sup>[18]</sup> bekannt. In letzter Zeit wurden auch die Systeme NH<sub>3</sub>-Ethen<sup>[19]</sup>, NH<sub>3</sub>-Propen<sup>[20]</sup>, NH<sub>3</sub>-Benzol<sup>[21]</sup> sowie NH<sub>3</sub>-trans-Decalin<sup>[22]</sup> untersucht.

## 2. Apparaturen und Methoden

Die Phasengleichgewichte wurden nach der „analytischen“ oder nach der „synthetischen“ Methode gemessen.

Bei der analytischen Methode werden aus koexistierenden Phasen Proben entnommen und analysiert. Für Drücke bis 200 bar eignet sich ein Edelstahlgefäß von einem Liter Innenvolumen zur Einstellung des Gleichgewichtes. Der Inhalt kann

magnetisch gerührt und die Temperatur im Innern durch zwei Miniaturmantelthermoelemente gemessen werden. Der Druck wird durch eine hydraulische Pumpe erzeugt und mit Heise-Bourdon-Manometern gemessen. Für höhere Drücke haben sich andere Apparaturen bewährt<sup>[23–25]</sup>.

Bei der synthetischen Methode wird eine Mischung bekannter Zusammensetzung in die Apparatur eingefüllt und das Auftreten oder Verschwinden von Phasen beobachtet. Apparaturen für diese Methode sind weniger verbreitet. Jedoch ermöglicht die synthetische Methode auch die Bestimmung des Volumens und damit die für die Chromatographie interessante Angabe von molaren Konzentrationen.

Abbildung 1 zeigt eine einfenstrige Gleichgewichtszelle für Drücke bis 3 kbar und Temperaturen bis 500 °C<sup>[26]</sup>. Das Meßvolumen befindet sich zwischen einem Fenster aus farblosem synthetischem Saphir und einem beweglichen Kolben. Es kann durch Veränderung der Kolbenstellung variiert und durch Registrierung der Kolbenposition bestimmt werden. Die Kolbenposition wird durch eine induktive Anzeige für das magnetische Ende eines starr mit dem Kolben verbundenen Metallstabes gemessen, der in der mit Druckflüssigkeit gefüllten Zuleitungskapillare geführt wird. Die Druckflüssigkeit hinter dem Kolben hat den Druck der zu untersuchenden Probe, da der Druckverlust der O-Ring-Dichtung des Kolbens gering ist. An der Vorderseite des Kolbens, dem Fenster gegenüber, ist ein Platin Spiegel angebracht, um den gesamten Zellinhalt beobachten zu können. Der Vorderteil der Zelle, der das Fenster enthält, kann vom Hauptteil der Zelle abgetrennt werden. Zur gegenseitigen Dichtung dieser Teile dient ein Doppelkonus, gegen den die Teile der Zelle durch Verschraubung mittels eines Links- und eines Rechtsgewindes gedrückt werden. Die Zelle, der Kolben und der Doppelkonus wurden aus einer hochwarmfesten Nickellegierung (Handelsbezeichnung: ATS 340; DEW) gefertigt. Dieses Material ist unmagnetisch, und so kann der Zellinhalt in einfacher Weise durch einen kleinen Magnetrührer im Innern, der von außen bewegt wird, durchmischt werden. Unweit des Fensters gibt es im Zylindermantel zwei Kapillarbohrungen für Hochdruckanschlüsse zur Substanzfuhr und zur Aufnahme eines Mantelthermoelementes. Die Zelle ist von einer Widerstandsheizung umgeben. Die Heizung ist in Abschnitte unterteilt, so daß das Meßvolumen über die ganze Länge auf gleicher Temperatur und – falls erforderlich – der O-Ring an der Rückseite des langen Kolbens auf tieferer Temperatur gehalten werden kann.

Ammoniak und Kohlenwasserstoff werden aus Vorratsgefäßen in die Hochdruckzelle gegeben und ihre Mengen durch Wägung der Vorratsgefäße bestimmt.

[\*] Prof. Dr. E. U. Franck, Dr. H. Lentz

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

[\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 6. Juni 1978 in Essen.

Bei konstantem Volumen, also bei konstanter Position des Kolbens, wird die Temperatur langsam erhöht und der Druck entsprechend eingestellt. Die Werte von Temperatur und

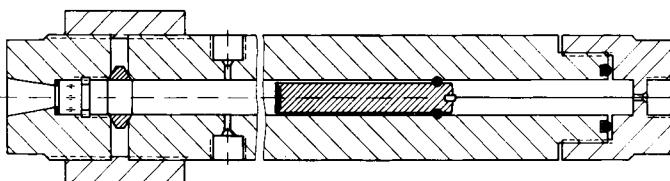


Abb. 1. Zelle zur Messung von Phasengleichgewichten und  $P, V, T$ -Daten bei hohen Drücken und Temperaturen. Links Fensterteil, rechts Hauptteil der Zelle mit beweglichem Kolben (vgl. Text).

Druck werden aufgezeichnet. Phasenübergänge sind als Knickpunkte der so erhaltenen Isochoren zu erkennen und auch durch das Saphirfenster beobachtbar. Der Druck wird mit einer Spindelpresse erzeugt und mit Präzisions-Bourdon-Manometern oder mit Dehnungsmeßstreifen gemessen. Im homogenen Gebiet können auf diese Weise mit relativ geringem Aufwand  $P, V, T$ -Daten ermittelt werden. Beispiele dafür sind Acetonitril<sup>[27]</sup>, Benzol<sup>[28]</sup>, *n*-Pantan<sup>[29]</sup> und Mischungen von Wasser-Argon<sup>[30]</sup> und Wasser-Xenon<sup>[31]</sup>.

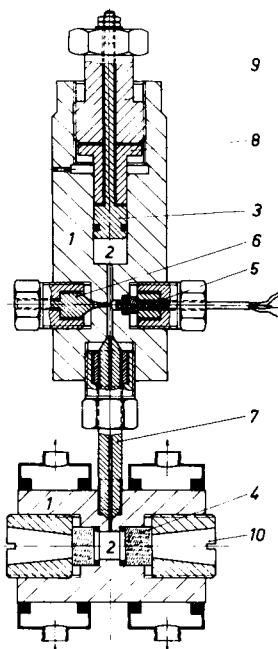


Abb. 2. Optische Zelle mit Druckteil. 1: Zellkörper, 2: Innenvolumen, 3: Kolben, 4: Saphirfenster, 5: Druckaufnehmer, 6: Blindverschluß, 7: Verbindungs Kapillare, 8: Druckring, 9: Schraube zur Druckerzeugung, 10: Halteschraube eines Fensters.

Abbildung 2 zeigt eine Apparatur, die ohne zusätzliche Druckarmaturen für optische Messungen bis 2 kbar und 150°C geeignet ist, und die auch die Bestimmung des Volumens gestattet (Hofer Hochdruck GmbH, Mülheim-Ruhr). Der untere Teil ist eine optische Zelle mit zwei Saphirfenstern von 10 mm Durchmesser, die mit O-Ringen abgedichtet sind. Der Druck wird durch einen von Hand bewegten Kolben im oberen Teil der Apparatur erzeugt und über einen kleinen Druckaufnehmer gemessen. Die Stellung des Kolbens und damit das Volumen sind unmittelbar meßbar. Die Temperatur wird durch einen Thermostat in Temperiermanteln eingestellt und kann mit einem Thermoelement in der Zelle oder an

einem Saphirfenster gemessen werden. Flüssige Substanzen können direkt in die Zelle eingefüllt werden, während Gase über ein Ventil (anstelle des links in Abb. 2 gezeigten Blindverschlusses) in die Zelle gedrückt oder einkondensiert werden können. Mit dieser Anordnung wurden sowohl Schmelzdruckkurven<sup>[32]</sup> als auch die Flüssig-Flüssig-Entmischung für das System Ammoniak-Ethen bestimmt.

### 3. Ergebnisse

In Gestalt und Lage der kritischen Kurve sind wesentliche Informationen über das Phasenverhalten eines binären Systems enthalten. Die kritische Kurve verbindet im einfachsten Falle die kritischen Punkte der reinen Komponenten. Wenn die Komponenten sehr unterschiedliche Eigenschaften haben, so kann die kritische Kurve unterbrochen sein. Der untere Zweig beginnt am kritischen Punkt der leichter flüchtigen Komponente, kann eine Dreiphasenlinie (flüssig-flüssig-gasförmig) treffen und am „unteren kritischen Endpunkt“ aufhören. Der obere Zweig der kritischen Kurve beginnt dann am höheren kritischen Punkt und verläuft zu hohen Drücken, wobei auch Extremwerte im Druck auftreten können. Abbildung 3 zeigt die kritischen Kurven gasförmig-flüssig von binären Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Systemen. Bis auf das System Ammoniak-Methan sind die kritischen Kurven Dampf-Flüssigkeit ununterbrochen. Temperaturminima – und damit höchstwahrscheinlich Azeotropie bis in den kritischen Bereich hinein – treten bei den Systemen Ammoniak-Ethan, Ammoniak-Propen, Ammoniak-Butan und Ammoniak-2,2,4-Trimethylpentan auf. Druckmaxima wurden bei allen Mischungen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen gefunden und auch bei Ammoniak-Ethen sowie Ammoniak-2,2,4-Trimethylpentan. Beim letzten genannten System weist die kritische Kurve außerdem ein Druckminimum auf. Die kritische Kurve Dampf-Flüssigkeit hat einen Wendepunkt bei den Systemen Ammoniak-Ethen, Ammoniak-*n*-Butan und Ammoniak-2,2,4-Trimethylpentan.

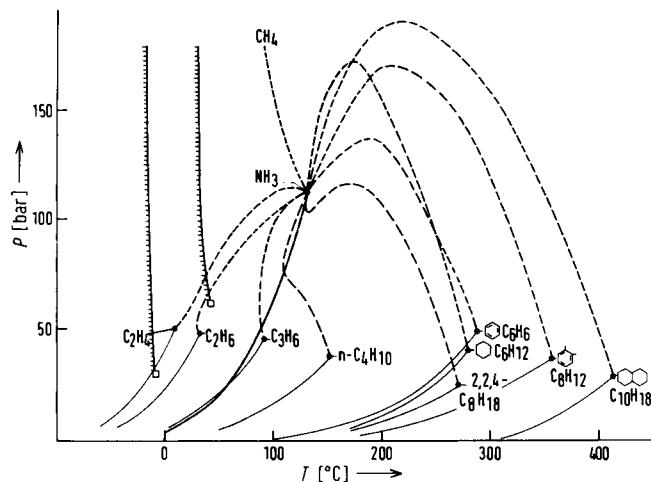


Abb. 3. Projektionen kritischer Kurven auf die Druck-Temperatur-Fläche für binäre Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Mischungen. Kritische Kurven Dampf-Flüssigkeit sind gestrichelt, kritische Kurven Flüssigkeit-Flüssigkeit mit Querstrichen markiert und Dampfdruckkurven reiner Stoffe voll ausgezogen.

Die kritische Kurve des Systems Ammoniak-Methan verläuft vom kritischen Punkt des Ammoniaks ausgehend monoton zu höheren Drücken und hat ein Temperaturminimum

bei  $44^{\circ}\text{C}$ , 1080 bar und  $29.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Mischung enthält an diesem Punkt 44.5 Molprozent Methan. Die kritischen Kurven flüssig-flüssig derartiger Systeme wurden bisher nur für Ammoniak mit Ethan und mit Ethen bestimmt (vgl. Abb. 3).

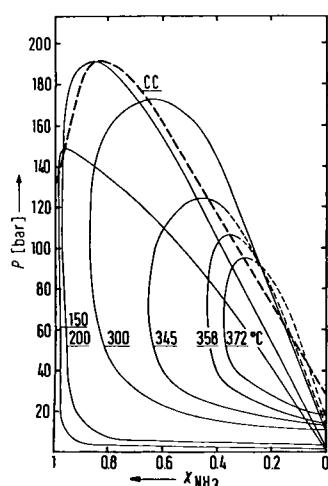


Abb. 4. GleichgewichtsIsothermen des Systems Ammoniak-*trans*-Decalin. CC: kritische Kurve.

Die Punkte der kritischen Kurve werden durch die Extremwerte der GleichgewichtsIsothermen und GleichgewichtsIsoaren der Phasengrenzfläche des  $P, T, x$ -Raumes bestimmt. Abbildung 4 zeigt eine Schar solcher Isothermen für das System Ammoniak-*trans*-Decalin. Bei Temperaturen über  $300^{\circ}\text{C}$  stören chemische Reaktionen die Messungen, besonders in der flüssigen Phase. Einige Isothermen mußten deshalb teilweise extrapoliert werden (gestrichelte Bereiche in Abb. 4)<sup>[22]</sup>.

#### 4. Diskussion

Das Phasenverhalten einiger Kohlenwasserstoffe ist sowohl mit Ammoniak als auch mit Wasser als zweiter Komponente untersucht worden. Der kritische Punkt für Wasser ( $374.15^{\circ}\text{C}$ , 221.3 bar und  $57.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) ist in Temperatur und Druck beträchtlich höher als der des Ammoniaks, und auch der

Charakter der Phasendiagramme der wässrigen Systeme ist oft ganz verschieden von dem der entsprechenden ammoniakalischen Systeme. So sind die kritischen Kurven für Wasser mit Ethan, Butan oder Benzol unterbrochen. In Abbildung 5 ist schematisch das Phasenverhalten der Systeme Ammoniak-Methan<sup>[9, 10]</sup>, Ammoniak-Ethen<sup>[11–13]</sup> und Ammoniak-Benzol<sup>[12]</sup> mit dem von Wasser-Methan<sup>[33, 34]</sup>, Wasser-Ethan<sup>[35]</sup> und Wasser-Benzol<sup>[36, 37]</sup> verglichen. Für Benzol-Ammoniak sollte eine Mischungslücke im flüssigen Zustandsbereich existieren, die aber experimentell noch nicht gefunden wurde.

Die theoretischen Methoden zur Beschreibung und Vorher sage des Phasenverhaltens von Mischungen sind für polare Komponenten noch nicht befriedigend. Jedoch lassen sich Daten für ternäre Systeme bei Kenntnis der zugehörigen binären Systeme relativ gut ermitteln. Es ist daher zu hoffen, daß aus der Untersuchung des Phasenverhaltens binärer Mischungen für die zukünftige Anwendung von Ammoniak als Extraktionsmittel nützliche Informationen abgeleitet werden können.

Eingegangen am 3. August 1978 [A 243]

- [1] J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, Science 162, 67 (1968).
- [2] I. R. Krichewskij, P. Bolshakov, Acta Physicochim. URSS 14, 353 (1941).
- [3] A. E. Lindroos, B. F. Dodge, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 48 (3), 10 (1952).
- [4] D. S. Ziklis, Yu. H. Wasiljew, Zh. Fiz. Khim. 29, 1530 (1955).
- [5] A. Michels, E. Dumoulin, J. J. Th. v. Dijk, Physika 27, 886 (1961).
- [6] D. S. Ziklis, Dokl. Akad. Nauk SSSR 86, 1159 (1952).
- [7] D. S. Ziklis, L. P. Linschitz, N. P. Gopjunowa, Zh. Fiz. Khim. URSS 39, 2978 (1965).
- [8] S. M. Lekowitz, J. Goedegebuar, P. J. van den Berg, J. Appl. Chem. Biotechnol. 21, 229 (1971).
- [9] I. R. Krichewskij, D. S. Ziklis, Zh. Fiz. Khim. 17, 126 (1943).
- [10] I. R. Krichewskij, G. D. Efremova, Zh. Fiz. Khim. 27, 1682 (1953).
- [11] N. E. Khazanova, E. E. Somiskaya, Zh. Fiz. Khim. 46, 546 (1972).
- [12] A. V. Shwarts, G. D. Efremova, Russ. J. Phys. Chem. 46, 1654 (1972).
- [13] M. M. Elborai, H. Lentz, E. U. Franck, unveröffentlicht.
- [14] W. B. Kay, H. A. Frisch, Am. Inst. Chem. Eng. J. 4, 293 (1958).
- [15] W. B. Kay, F. M. Worzel, Am. Inst. Chem. Eng. J. 4, 296 (1958).
- [16] R. O. Pryniakova, R. M. Plenkina, N. J. Kiseleva, G. D. Efremova, Russ. J. Phys. Chem. 45, 864 (1971).
- [17] V. Pilz, Verfahrenstechnik (Mainz) 9, 280 (1975).
- [18] E. S. Lebedeva, S. M. Khodeeva, Russ. J. Phys. Chem. 35, 1285 (1961).
- [19] R. Crovetto, H. Lentz, J. Chem. Thermodyn., im Druck.
- [20] R. Crovetto, H. Lentz, High Temp. High Pressures 9, 567 (1977).
- [21] Ch. Ekejuba, H. Lentz, R. C. Maheshwari, unveröffentlicht.
- [22] H. Lentz, R. C. Maheshwari, P. Tapia-Padilla, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), im Druck.
- [23] D. S. Tsiklis: Phasentrennung in Gasgemischen. VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1972.
- [24] K. Tödheide, E. U. Franck, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 37, 387 (1963).
- [25] M. Sanchez, H. Lentz, High Temp. High Pressures 5, 689 (1973).
- [26] H. Lentz, Rev. Sci. Instrum. 40, 371 (1969).
- [27] A. Z. Francesconi, E. U. Franck, H. Lentz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 897 (1975).
- [28] M. Gehrig, H. Lentz, J. Chem. Thermodyn. 9, 445 (1977).
- [29] M. Gehrig, H. Lentz, J. Chem. Thermodyn., im Druck.
- [30] H. Lentz, E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 28 (1969).
- [31] E. U. Franck, H. Lentz, H. Welsch, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 93, 95 (1974).
- [32] H. Lentz, High Temp. High Pressures 9, 569 (1977).
- [33] R. G. Sultanov, V. G. Skripka, A. Yu. Namiot, Russ. J. Phys. Chem. 46, 1338 (1972).
- [34] H. Welsch, Dissertation, Universität Karlsruhe 1973.
- [35] A. Danneil, K. Tödheide, E. U. Franck, Chem. Ing. Tech. 39, 816 (1967).
- [36] J. F. Connolly, J. Chem. Eng. Data 11, 13 (1966).
- [37] Z. Alwani, G. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 294 (1969).

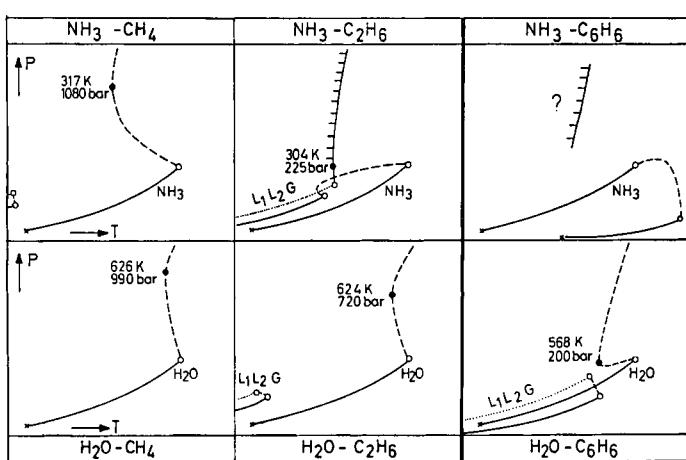


Abb. 5. Vergleich des Phasenverhaltens ammoniakalischer und wässriger Systeme. Dreiphasenlinien sind punktiert, die anderen Kurven wurden wie in Abb. 3 gezeichnet.