

## GRENZAKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN BINÄRER ETHYLACETAT-KOHLLENWASSERSTOFF-SYSTEME MIT DER KINETISCHEN MITFÜHRUNG UND DER DIFFERENTIALEBULLIOMETRIE

Michael WOBST<sup>a</sup>, Gerd HRADEZKY<sup>a</sup>, Hans-Joachim BITTRICH<sup>a</sup>  
und Vladimír DOHNAL<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg,  
4200 Merseburg, DDR und

<sup>b</sup> Lehrstuhl Physikalische Chemie, Chemisch-technologische Hochschule Prag,  
166 28 Prag 6, Tschechoslowakei

Eingegangen am 9. Juli 1986

Unter bestimmten Bedingungen sind sowohl die kinetische Mitführung als auch die Differentialebulliometrie für Messungen bei der Grenzaktivitätskoeffizienten binärer Systems geeignet. Solche Messungen wurden für 4 binäre Systeme Ethylacetat-Kohlenwasserstoff bei 338,15 K durchgeführt. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen sehr gut überein. Für die kinetische Mitführung wird der Einfluß des Realverhaltens der Gasphase diskutiert.

Phasengleichgewichtsdaten von Mischungen eines Selektivlösungsmittels mit gesättigten Kohlenwasserstoffen werden für die Berechnung von Selektivtrennprozessen benötigt. Sie sind wegen der geringen Mischbarkeit und relativ extremer Flüchtigkeitsverhältnisse der Komponenten experimentell meist nur schwierig bestimmbar. Akzeptabel ist nur der Grenzaktivitätskoeffizient der leichter flüchtigen Komponente in der schwerer flüchtigen zu messen (gaschromatographisch). Die Mischungsfunktionen  $Z^M(x)$  solcher Systeme sind gewöhnlich unsymmetrisch, so daß für Berechnungen zusätzliche Daten notwendig sind. Differentialebulliometrie und kinetische Mitführung (KINMF, exponential dilutor method) ermöglichen bei günstigen Flüchtigkeitsverhältnissen der Komponenten die Bestimmung beider Grenzaktivitätskoeffizienten eines binären Systems<sup>1</sup>. An ausgewählten Beispielen werden beide Verfahren unter Berücksichtigung der Realgaskorrekturen verglichen.

### Die Realgaskorrektur bei der KINMF-Methode

Bei der KINMF-Methode<sup>2-5</sup> wird die Geschwindigkeit des Austrags eines in hoher Verdünnung in einem Lösungsmittel (2) vorliegenden Stoffes (1) durch einen Inertgasstrom (Wasserstoff) gemessen.

Im Bereich genügend hoher Verdünnung ( $x_1 \leq 10^{-4}$ ) folgt für den Fall der Vorsättigung des Inertgases mit Lösungsmitteldampf<sup>5</sup> eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung für die Konzentrationsabnahme der Komponente (1)

in der Gasphase:

$$\ln \frac{A_1}{A_1^{(0)}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^s \vartheta}{(RTn_2^{(0)} + v_{\text{App}}\gamma_1^\infty P_1^s)(1 - P_2^s/P)} t. \quad (1)$$

Dabei sind die Gasphasen-Korrekturfaktoren  $\varepsilon_i$  der zugrunde liegenden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte vernachlässigt.

$$y_1 P \varepsilon_1^\infty = x_1 P_1^s \gamma_1^\infty \quad (2)$$

$$y_2 P \varepsilon_2 = x_2 P_2^s \quad (3)$$

Bei Berücksichtigung der Korrekturfaktoren  $\varepsilon_i$  unter Verwendung von:

$$Pv = nRT + nBP \quad (4)$$

wird folgende modifizierte Gleichung erhalten:

$$\ln \frac{A_1}{A_1^{(0)}} = - \frac{\gamma_1^\infty P_1^s \vartheta}{\varepsilon_1^\infty [(RT + BP) n_2^{(0)} + v_{\text{App}} \gamma_1^\infty P_1^s] [1 - P_2^s/(P\varepsilon_2)]} t \quad (5)$$

mit

$$\varepsilon_1^\infty = \exp \left[ \frac{P}{RT} (2y_3 B_{13} + 2y_2 B_{12} - y_3^2 B_{33} - y_2^2 B_{22} - 2y_2 y_3 B_{23} - V_1^L) \right] \cdot \exp \left[ - \frac{P_1^s}{RT} (B_{11} - V_1^L) \right]$$

$$\varepsilon_2 = \exp \left[ \frac{P}{RT} (2y_3 B_{23} + 2y_2 B_{22} - y_3^2 B_{33} - y_2^2 B_{22} - 2y_2 y_3 B_{23} - V_2^L) \right] \cdot \exp \left[ - \frac{P_2^s}{RT} (B_{22} - V_2^L) \right]$$

$$B = y_2^2 B_{22} + 2y_2 y_3 B_{23} + y_3^2 B_{33}.$$

Bei Verwendung eines nahezu idealen Trägergases (z.B. Wasserstoff) gilt für die Korrekturfaktoren in erster Näherung:

$$\varepsilon_1^\infty = \exp \left[ \frac{P}{RT} (2y_2 B_{12} - y_2^2 B_{22} - V_1^L) - \frac{P_1^s}{RT} (B_{11} - V_1^L) \right]$$

$$\varepsilon_2 = \exp \left[ \frac{P}{RT} (2y_2 B_{22} - y_2^2 B_{22} - V_2^L) - \frac{P_2^s}{RT} (B_{22} - V_2^L) \right]$$

$$B = y_2^2 B_{22}.$$

Für den Fall eines sehr kleinen Lösungsmitteldampfdruckes ( $P_2^s < 200 \text{ Pa}$ ) sind weitere Näherungen möglich:

1) aus  $y_2 \approx 0$  folgt  $B \approx 0$

2)  $P_2^s/P\varepsilon_2 \approx 0$ .

Folglich entfällt für diesen Fall  $\varepsilon_2$  in Gleichung (5)

$$3) \varepsilon_1^\infty = \exp \left[ - \frac{PV_1^L + P_1^s(B_{11} - V_1^L)}{RT} \right].$$

Die Auswertung der KINMF-Versuchsdaten (Tabelle I) erfolgte nach Gleichung (5) unter exakter Berechnung von  $\varepsilon_1^\infty$ ,  $\varepsilon_2$  und  $B$  (Die aufgeführten Näherungen für die  $\varepsilon_i$  und  $B$  wurden nicht verwendet!) mittels linearer Regression.

#### Auswertung der ebulliometrischen Versuchsdaten

Bei der Ebulliometrie<sup>6-10</sup> wird die Änderung der Siedetemperatur bei Zugaben kleiner Mengen eines Stoffes (1) zu einem Lösungsmittel (2) isobar gemessen. Über den durch Extrapolation ermittelten Grenzwert  $(\partial T/\partial x_1)_p^\infty$  läßt sich nach Gl. (6)<sup>7,8</sup> der Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma_1^\infty$  berechnen.

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varepsilon_1^\infty P_2^s}{P_1^s} \left[ 1 - \beta \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p^\infty \right] \quad (6)$$

mit

$$\varepsilon_1^\infty = \exp \left[ \frac{(B_{11} - V_1^L)(P_2^s - P_1^s) + (2B_{12} - B_{11} - B_{22})P_2^s}{RT} \right]$$

$$\beta = \left( 1 + P_2^s \frac{B_{22} - V_2^L}{RT} \right) \frac{d \ln P_2^s}{dT}.$$

Zur Verringerung des Einflusses der Druckfluktuation arbeitet man bei der Differentialebulliometrie zusätzlich mit einem mit reinem Lösungsmittel gefüllten Referenzebulliometer und mißt die Temperaturdifferenz zwischen Meß- und Referenzebulliometer. Bei Berücksichtigung einer Korrektur  $N_v$  (für den Dampfinhalt des Ebulliometers und die Menge des im Rückflußkühlers kondensierten Dampfs) und des Verdampfungsgrades  $f = \dot{n}_v/\dot{n}_L$  folgt aus Gl. (6) die Beziehung<sup>9</sup>:

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varepsilon_1^\infty P_2^s f + 1 - \beta(\partial T/\partial x_1)_p^\infty (1 - N_v)}{P_1^s f + 1 + \beta(\partial T/\partial x_1)_p^\infty (1 + N_v)}, \quad (7)$$

$x_1^0$  ist dabei der Molenbruch der Komponente 1 für die globale Zusammensetzung im Ebulliometer.

## EXPERIMENTALER TEIL

Für die Messungen mit der kinetischen Mitführung wurde eine Apparatur mit Vorsättigung<sup>5</sup> verwendet. Das Vorsättigungsreservoir war mit ca. 40 ml Lösungsmittel und das Mitführungsgefäß mit ca. 30 ml Flüssigkeitsmischung (Lösungsmittel exakt eingewogen + ca. 5 bis 10  $\mu$ l der Komponente 1) gefüllt. Das Inertgas (getrockneter Wasserstoff) wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 30 cm<sup>3</sup>/min durchgeleitet. Während des Versuchs wurde das Flüssigkeitsgemisch intensiv gerührt. Das austretende Gasgemisch gelangte über eine automatische Dosiervorrichtung (Gasprobeschleifen wurden thermostatiert) periodisch in einen Gaschromatographen GCHF 18-3 (VEB Chromatron, Berlin) und wurde unter Verwendung eines Flammionisationsdetektors analysiert. Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases erfolgte nach Ausfrieren der mitgeführten Substanzen mittels eines Seifenblasenströmungsmessers.

Bei den Messungen mit der Differentialebullimetrie wurden zwei Ebullimeter von Swietoslowski-Typ<sup>11</sup> verwendet. Meß- und Referenzebullimeter waren mit jeweils ca. 50 ml Lösungsmittel gefüllt. 6 Proben (jeweils  $\approx$  0,1 bis 0,2 ml) der Untersuchungskomponente wurden mit einer gasdichten Glasspritze durch einen mit einer Dichtung versehenen Einfüllstutzen in das Meßebullimeter zudosiert. Die Füllung des Meßebullimeters sowie die Zudosierung der Proben an Untersuchungskomponente erfolgte gravimetrisch. Nach jeder Probendosierung wurde nach Einstellung des stationären Zustands die Temperaturdifferenz von Meß- und Referenzebullimeter mit einem Hewlett-Packard-Quarzthermometer (Modell 2801A) mit zwei 2850A Meßsonden gemessen. Das Gerät gewährleistet eine stabile Anzeige der Siedetemperaturdifferenz von  $\pm$  1 mK. Die Ebullimeter sind mit einem 2-stufigen Manostat-System<sup>12</sup> verbunden. Ein Texas-Instruments-Quarzmanometer dient sowohl als Meßgerät als auch als Sensor zur Druckregelung. Seine Genauigkeit beträgt  $\pm$  7 Pa. Eine ausführlichere Beschreibung der Apparatur, der Meßdurchführung und Berechnung sowie auch der Kalibrierung des Ebullimeters geben Dohnal und Novotná<sup>9</sup>. Die verwendeten Substanzen hatten bis auf n-Heptan (GC = 99,7%) eine gaschromatographische Reinheit  $>$ 99,9%. Die Abweichung der Normalsiedepunkte der Kohlenwasserstoffe von Literaturdaten war kleiner  $\pm$  0,012 K und für Ethylacetat kleiner  $\pm$  0,03 K. Alle Substanzen waren sorgfältig über Molsieb 3A bzw. 4A getrocknet (Wassergehalt  $<$  300 ppm).

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle I vergleicht die mit der KINMF-Methode und der Differentialebullimetrie bei 338,15 K erhaltenen Grenzaktivitätskoeffizienten (jeweils realgaskorrigiert)

TABELLE I  
Grenzaktivitätskoeffizienten binärer Kohlenwasserstoff (1)–Ethylacetat (2)-Systeme bei 338,15 K

Kohlenwasserstoff	$\gamma_1^\infty \pm s(\gamma_1^\infty)$		$\gamma_2^\infty \pm s(\gamma_2^\infty)$	
	Ebullimetrie	KINMF	Ebullimetrie	KINMF
n-Hexan	2,74 $\pm$ 0,08	2,80 $\pm$ 0,09	2,55 $\pm$ 0,04	—
n-Heptan	2,85 $\pm$ 0,03	2,86 $\pm$ 0,12	2,62 $\pm$ 0,11	2,65 $\pm$ 0,08
Cyclohexan	2,47 $\pm$ 0,03	2,57 $\pm$ 0,08	2,83 $\pm$ 0,06	2,90 $\pm$ 0,13
Benzen	1,08 $\pm$ 0,01	—	1,07 $\pm$ 0,01	1,09 $\pm$ 0,05

der Ethylacetat–Kohlenwasserstoff-Systeme und gibt deren Standardabweichung an.

Die Messungen der Ethylacetat–Kohlenwasserstoff-Systeme wurden im optimalen Anwendungsbereich der Differentialebullimetrie und im Randbereich der Anwendbarkeit der KINMF-Methode<sup>1</sup> durchgeführt. Die mit der KINMF-Methode gemessenen  $\gamma_i^\infty$ -Daten stimmen im Rahmen ihrer Fehlergrenzen (Standardabweichungen) mit den ebullimetrischen Daten überein, liegen aber durchgängig etwas höher. Die KINMF-Methode eignet sich also auch an der Grenze ihres Einsatzgebietes für Messungen von Grenzaktivitätskoeffizienten unter den Bedingungen von annähernd gleichem Dampfdruck von Lösungsmittel und Untersuchungskomponente bei hohem Lösungsmitteldampfdruck (bis zu ca. 66 kPa bei Ethylacetat als Lösungsmittel).

Um eine exakte Vergleichbarkeit der mit beiden Methoden gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten zu gewährleisten, wurde für die kinetische Mitführung das Realverhalten der Gasphase über Gl. (5) berechnet. Die Realgaskorrektur hängt wesentlich von den Partialdrücken der Komponenten des zu messenden Systems ab und nimmt mit steigenden Partialdrücken stark zu. Bei hohen Dampfdrücken sowohl des Lösungsmittels als auch der Unterschubkomponente (bei den hier vorliegenden Messungen: Größe der Korrektur ca. 3 bis 4% des Meßwerts) sollte deshalb das Realverhalten der Gasphase bei der KINMF-Methode berücksichtigt werden.

#### VERZEICHNIS DER SYMBOLE

$A$	gaschromatographische Peakfläche
$B$	2. Virialkoeffizient
$f$	Verdampfungsgrad
$n$	Stoffmenge
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom
$N_v$	Korrekturfaktor in Gl. (7)
$P$	Druck
$P_i^s$	Dampfdruck der Komponente $i$
$R$	allgemeine Gaskonstante
$s$	Standardabweichung
$t$	Zeit
$T$	absolute Temperatur
$v$	Volumen
$V$	Molvolumen
$x$	Molenbruch in der flüssigen Phase
$y$	Molenbruch in der Gasphase
$\beta$	Faktor in Gl. (6) und (7)
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\varepsilon$	Realgasfaktor
$\dot{U}$	Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases

## Obere Indizes

- $\infty$  unendliche Verdünnung
- (0) Ausgangszustand ( $t = 0$ )
- L Flüssigphase

## Untere Indizes

- 1, 2 Kennzeichnung der Komponenten im Gemisch
- 3 Kennzeichnung des Trägergases
- L Flüssigphase
- V Gasphase
- App Kennzeichnung des Dampfraumvolumens der KINMF-Meßzelle

## LITERATUR

1. Hradetzky G., Endler I., Bittrich H.-J.: *Wiss. Z. THLM* 1986, 1.
2. Leroi J.-C., Masson J.-C., Renon H., Fabries J.-F., Sannier H.: *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* 16, 39 (1977).
3. Duhem P., Vidal J.: *Fluid Phase Equilib.* 2, 231 (1978).
4. Endler I., Hradetzky G., Bittrich H.-J.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 265, 409 (1984).
5. Endler I., Hradetzky G., Bittrich H.-J.: *J. Prakt. Chem.* 327, 4, 693 (1985).
6. Gautreaux M. F., Coates J.: *AIChE J.* 1, 496 (1955).
7. Ellis S. R. M., Jonah D. A.: *Chem. Eng. Sci.* 17, 971 (1962).
8. Van Ness H. C., Abbott M. M.: *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*. McGraw-Hill, New York 1982.
9. Dohnal V., Novotná M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51, 1393 (1986).
10. Dohnal V., Novotná M.: *Fluid Phase Equilib.* 23, 293, 303 (1985).
11. Malanowski S.: *Fluid Phase Equilib.* 8, 197 (1982).
12. Dohnal V., Bláhová D., Holub R.: *Fluid Phase Equilib.* 9, 187 (1982).