

## **Eine Apparatur zur Bestimmung von Dampf— Flüssigkeits-Gleichgewichten unter erhöhtem Druck**

**Heinrich Pöll\*, Hans Huemer und Franz Moser**

Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik,  
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

*(Eingegangen 4. November 1979. Angenommen 16. Januar 1980)*

### *An Apparatus for Determination of Vapor—Liquid-Equilibria at Elevated Pressure*

An apparatus for determination of vapor—liquid-equilibria at elevated pressure is described. For the measurements the static method with mechanical mixing of the phases is used. The apparatus has a working range of +15 to +100 °C and 5 to 100 bar. For sampling capillaries and a specially constructed valve are used, whereby gaseous and liquid samples can be lead directly into the carrier-gas stream of a gaschromatograph. The equipment was tested by measurement of equilibrium-data of the binary system Ethane/Propane at +30 °C. A consistency test of these experimental data showed agreement with theory within the mean errors of the equipment, which are  $\pm 0,05$  bar for pressure,  $\pm 0,04$  °C for temperature and  $\pm 0,002$  for concentration in the mole-fraction-scale.

*(Keywords: Consistency test; Ethane—propane VLE data; High pressure equilibrium; Vapour—liquid equilibrium)*

### **Einleitung**

Die Bestimmung des Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichtes ist — wegen der großen theoretischen und praktischen Bedeutung der betreffenden Phänomene — eines der klassischen Probleme der physikalischen Chemie; die Ausweitung des untersuchten Gebietes auf den Bereich höherer Drücke erfolgte — bedingt durch den Aufschwung der Erdölindustrie in den dreißiger Jahren — bereits relativ früh. Die heute schon klassischen Arbeiten von *Sage*, *Lacey* u. a. stellen Marksteine dieser Entwicklung dar (vgl. dazu Lit.<sup>1</sup>).

Dennoch hat es — bedingt durch den hohen experimentellen Aufwand der klassischen Methoden — auch in letzter Zeit nicht an

Versuchen gefehlt, neuartige Meßmethoden und Apparate zu entwickeln. Hierbei hat es sich gezeigt<sup>4,10</sup>, daß sich das sogenannte statische Meßverfahren für die Bestimmung von Gleichgewichten im Hochdruckbereich gegenüber allen anderen Methoden immer mehr durchsetzt.

Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe in ein geschlossenes, System gebracht; Dampf- und Flüssigphase werden dann solange durchmischt, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, worauf von beiden Phasen Proben entnommen und analysiert werden. Man erhält somit isotherme Datensätze.

Auf Grund der hohen erreichbaren Genauigkeit bei deutlich vermindertem Aufwand im Vergleich zu anderen Methoden konzentrieren sich die apparativen Entwicklungen der letzten Jahre auf dieses Verfahren<sup>1-3, 5, 12</sup>; es wurde deshalb auch in der vorliegenden Arbeit nach dem Prinzip der statischen Meßzelle vorgegangen.

Als Entwurfskriterien bei der Konstruktion der Apparatur wurden weiters die folgenden Bedingungen zugrundegelegt:

- Temperaturbereich von +15 ... +100 °C
- Druckbereich von 5 ... 100 atm
- korrosionsfreie Ausführung (rostfreier Stahl, Glas und Teflon als Konstruktionsmaterialien)
- möglichst kleines Volumen der zu entnehmenden Gas- und Flüssigproben
- weitgehende Vermeidung von Toträumen im Meßsystem
- verlustfreies und einfaches Probennahmesystem
- Verwendung des Gaschromatographen als Analyseninstrument.

### Die Meßanlage

Abb. 1 zeigt schematisch die gesamte erstellte Anlage; wie ersichtlich, können im einzelnen die folgenden Systeme unterschieden werden:

- eigentliche Meßzelle
- Druckmeßsystem
- Probennahmesystem und Analyse
- Temperaturmessung und -regelung.

Die *Gleichgewichtszelle* stellt das Kernstück der Meßanlage dar; sie ist ein zylindrischer Stahlbehälter mit einander gegenüberliegenden druckfesten Schaugläsern zur Beobachtung des Inhalts und dient dazu, Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase einer Probe herbeizuführen und aufrechtzuerhalten.

Verschlossen wird die Meßzelle mit einem Stahldeckel, welcher mit vier Schrauben M 24 an einem Gegenstück befestigt ist; dieser Deckel trägt die zum Beschicken der Zelle benötigten Zulauf- und Evakuierungsventile sowie die Probennahmekapillaren, während im Gegenstück der Antriebsmotor eines Magnetrührers untergebracht ist. Dieser treibt ein in der Zelle befindliches

Magnetrührstäbchen an, welches Dampf- und Flüssigphase durchmischt und so die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt.

Sämtliche Einzelteile der Meßzelle wurden aus rostfreiem Stahl, Werkstoffnummer 4301, hergestellt, als Dichtungsmaterial wurde ausschließlich

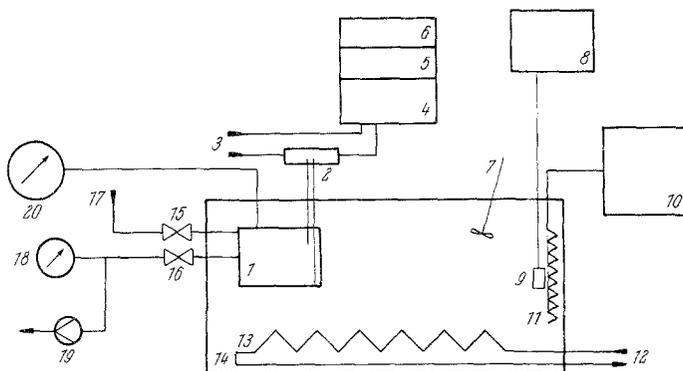


Abb. 1. Aufbau der Gesamtanlage. 1 Gleichgewichtszelle; 2 Probenahmeventil; 3 Trägergasstrom; 4 Gaschromatograph; 5 Schreiber; 6 Integrator; 7 Rührer (0,5 PS); 8 Präzisionsmeßbrücke; 9 Temperaturfühler; 10 Thermostat; 11 Heizelemente; 12 Kühlwasserzulauf; 13 KühlSchlange; 14 Thermostatenbad; 15 Zulaufventil; 16 Evakuierventil; 17 Zulauf der Probe; 18 Vakuummeter; 19 Vakuumpumpe; 20 Präzisionsmanometer

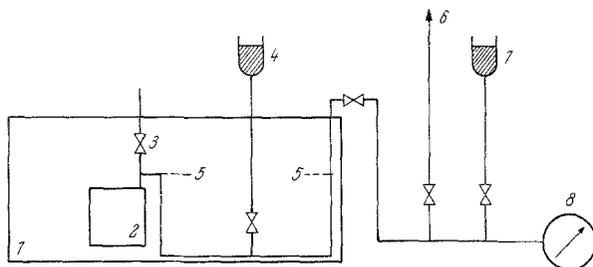


Abb. 2. Druckübertragungssystem. 1 Thermostatenbad; 2 Gleichgewichtszelle; 3 Zulaufventil; 4 Vorratsgefäß Quecksilber; 5 Phasengrenze Quecksilber—Öl; 6 Vakuumanschluß; 7 Vorratsgefäß Öl; 8 Präzisionsmanometer

Teflon verwendet. Das Zellvolumen beträgt etwa 160 ml. Das Totvolumen konnte durch entsprechend enge Ausführung der Anschlußbohrungen im Zelldeckel sehr klein gehalten werden und beträgt etwa 0,5 ml (entspr. 0,3% des Gesamtvolumens).

Als *Manometer* wurde ein Gerät vom Bourdon-Tube-Typ der Firma Ashcroft vorgesehen; es besitzt eine garantierte Genauigkeit von  $\pm 0,05\%$  des Skalenendwertes, was bei einem Meßbereich von 0 ... 100 bar einem Wert von  $\pm 0,05$  bar entspricht.

Um das Auftreten größerer Totvolumina zu vermeiden, wurde das Meßgerät nicht direkt an die Gleichgewichtszelle angeschlossen; vielmehr wurde durch die Verwendung von Quecksilber und Öl als Druckübertragsmedien eine Trennung zwischen Druckmeßgerät und Gleichgewichtszelle erreicht. Abb. 2 zeigt das Druckübertragungssystem. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der *Probennahme* mittels Kapillaren<sup>5,11</sup> weiterentwickelt. Bei dem gewählten Verfahren führt je eine Stahlkapillare (1/16" O.D., 0,1 mm I.D., rostfreier Stahl, Werkstoffnummer 4301) für die Dampf- und Flüssigphase aus der Zelle zu einem speziellen Ventil, in welchem zwei Ventilstempel die plangeschliffenen Enden der Kapillaren verschließen, während die gesamte Anordnung vom Trägergasstrom des Gaschromatographen durchströmt wird. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes in der Meßzelle kann durch Öffnen der Ventilstempel an den Kapillarenden Gas- bzw. Flüssigprobe ausgelassen werden, die dann durch den Trägergasstrom der gaschromatographischen Analyse zugeführt wird. Das Totvolumen der Anordnung ist minimal und beträgt etwa 2 mm<sup>3</sup> pro Kapillare.

Als *Analyseninstrument* steht ein Hewlett Packard Research Gaschromatograph, Modell 7620 A, mit wahlweise einem Flammenionisations- oder einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor sowie mit Schreiber und druckendem Integrator (Modell 7128 A und 3370 B) zur Verfügung.

Zur exakten *Messung der Temperatur* im Thermostatenbad wird eine Präzisionsmeßbrücke mit einem Pt-100-Widerstand als Meßfühler verwendet; durch Eichung bei drei reproduzierbar einstellbaren Phasenumwandlungspunkten (vgl. dazu<sup>4</sup>) erreicht das Gerät eine Genauigkeit von  $\pm 0,04^\circ\text{C}$ .

Zur *Kontrolle der Temperatur* der Meßanordnung wird ein LAUDA-Brückenthermostat mit insgesamt 3000 W Heizleistung und einem Platin-Thermometer als Temperaturfühler benützt; mit der erstellten Anordnung kann die Temperatur auf  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  kontrolliert werden, während die Temperaturdrift über 12 h im Mittel bei  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  liegt.

Eine vollständige Beschreibung der Meßanlage mit detaillierten Angaben zur Funktion und zum Aufbau der Geräte gibt Lit.<sup>8</sup>.

### Experimentelle Ergebnisse

Die Funktionsfähigkeit der Meßanlage wurde durch die Aufnahme von Gleichgewichtsdaten des Systems Ethan/Propan bei  $+30^\circ\text{C}$  getestet; als Bedingungen für die gaschromatographische Analyse dieses Gemisches wurden gewählt:

Säule Porapak Q, 80 ... 100 mesh, 6 ft.  $\times$  1/8"; Ofentemperatur  $75^\circ\text{C}$ , Detektortemperatur  $100^\circ\text{C}$ ; Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Trägergas Helium.

Die Kalibrierungskonstante der Geräte und deren Abhängigkeit von der Konzentration wurde sodann durch die Aufnahme von Chromatogrammen der Reinsubstanzen und Mischungen genau bekannter Zusammensetzung ermittelt; aus dem Verhältnis der Peakflächen für Ethan und Propan eines gegebenen Chromatogrammes kann dann die Zusammensetzung der Probe errechnet werden.

Eine Analyse der Meßfehler, denen diese Eichung des Gaschromatographen und damit die ausgeführten Messungen unterworfen sind,

zeigt<sup>8</sup>, daß mit einer mittleren Unsicherheit des so errechneten Molenbruches von  $\pm 0,002$  gerechnet werden muß.

Als Material dienten bei den ausgeführten Untersuchungen Gase mit einer garantierten Reinheit von mehr als 99,5%, welche von Air Products, Hattingen/BRD, geliefert worden sind.

Tabelle 1. Gleichgewichtsdaten dieser Arbeit für Ethan/Propan bei  $+30^\circ\text{C}$ , Erwartungswerte der Meßfehler und Resultat der Konsistenzprüfung

Experiment			Berechnet	
$x_{\text{Ethan}}$	$y_{\text{Ethan}}$	$p$ (atm)	$\Delta y_{\text{Ethan}}^a$	
0,0000	0,0000	10,50	—	
0,1034	0,2430	12,96	0,0032	
0,1807	0,3789	15,11	0,0012	
0,2375	0,4574	16,80	-0,0045	$\varepsilon_X = \pm 0,0020$
0,3426	0,5958	20,04	0,0092	$\varepsilon_P = \pm 0,05 \text{ atm}$
0,3717	0,6101	20,86	-0,0053	$\varepsilon_T = \pm 0,04^\circ\text{C}$
0,5493	0,7613	27,31	0,0040	
0,6577	0,8186	31,48	-0,0046	
0,8557	0,9119	39,39	0,0061	
0,9216	0,9551	42,17	0,0014	
1,0000	1,0000	46,15	—	
			$\overline{\Delta y} = 0,004^b$	

<sup>a</sup>  $\Delta y_{\text{Ethan}} = y_{\text{Ethan}}^{\text{exp}} - y_{\text{Ethan}}^{\text{calc}}$ , Ergebnis der Konsistenzprüfung mittels Integration der Koexistenzgleichung.

<sup>b</sup>  $\overline{\Delta y}$  Mittelwert aller  $\Delta y_{\text{Ethan}}$ .

Die erhaltenen Daten sind zusammen mit dem Erwartungswert der Meßfehler auf Tab. 1 dargestellt; zur Prüfung der thermodynamischen Konsistenz der erhaltenen Meßwerte wurde die Methode der Integration der Koexistenzgleichung<sup>6,7</sup> verwendet, wobei die Nichtidealität der Gasphase mittels der von Prausnitz modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung<sup>9</sup> erfaßt worden ist.

Die Tab. 1 zeigt in der letzten Spalte als Resultat dieser Konsistenzprüfung die Abweichungen zwischen den experimentellen und den als thermodynamisch konsistent errechneten Werten für den Molenbruch der Gasphase; wie ersichtlich, ergibt sich ein Verlauf der Abweichungen, welcher im Durchschnitt mit den Daten zugrunde liegenden Meßfehlern der Dampf- und Flüssigphasenzusammensetzung von jeweils  $\pm 0,002$  Molenbruch zu vereinbaren ist.

Auf Grund dieses Ergebnisses kann gefolgert werden, daß die in

dieser Arbeit beschriebene Meßanlage innerhalb der apparativ bedingten Meßfehler von  $\pm 0,05$  atm,  $\pm 0,04$  °C und  $\pm 0,002$  Molenbruch die Bestimmung von zuverlässigen Gleichgewichtsdaten erlaubt.

Diese Arbeit wurde durch den Jubiläumsfond der Oesterreichischen Nationalbank als Projekt Nr. ÖNB-954 finanziert.

### Literatur

- <sup>1</sup> C. A. Eckert und J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **11**, 886 (1965).
- <sup>2</sup> R. N. Fleck und J. M. Prausnitz, *IEC Fund.* **7**, 174 (1968).
- <sup>3</sup> A. Fredenslund, J. Mollerup und L. J. Christiansen, *Cryogenics*, July 1973, p. 414.
- <sup>4</sup> E. Hala, J. Pick, V. Fried und O. Vilim, *Vapour Liquid Equilibrium*. Oxford: Pergamon Press. 1967.
- <sup>5</sup> J. Miksovsky und I. Wichterle, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **40**, 360 (1975).
- <sup>6</sup> I. Nagata und T. Ohta, *IEC Proc. Des. Dev.* **15**, 211 (1976).
- <sup>7</sup> H. C. v. Ness, *AIChE J.* **16**, 18 (1970).
- <sup>8</sup> H. Pöll, *Dissertation*, TU-Graz, 1978.
- <sup>9</sup> J. M. Prausnitz und C. Chueh, *Computer Calculations for High-Pressure Vapour Liquid Equilibrium*. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall. 1968.
- <sup>10</sup> J. Vejrosta und I. Wichterle, *private Mitteilung*, 1976.
- <sup>11</sup> J. Vejrosta, I. Wichterle und C. Wicar, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **39**, 206 (1974).
- <sup>12</sup> I. Wichterle und R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* **17**, 4 (1972).