

Thermodiffusion im kritischen Verdampfungsgebiet binärer Systeme

R. HAASE, H.-W. BORGmann, K.-H. DÜCKER und W.-P. LEE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1224—1227 [1971]; eingegangen am 8. Mai 1971)

Es werden Messungen des Thermodiffusionsfaktors für das fluide System Methan + Propan beschrieben und diskutiert. Dabei liegt der Druck zwischen 40 und 75 bar, die mittlere Temperatur bei rund 73 °C, der mittlere Molenbruch des Methans zwischen 0,23 und 0,63. Das System befindet sich in der Nähe eines kritischen Verdampfungspunktes, und zwar teils im Gaszustand, teils im hyperkritischen Gebiet. Die Prüfung eines auf Plausibilitätsbetrachtungen beruhenden Ansatzes für den Thermodiffusionsfaktor bei fluiden Zweistoffsystemen (Haase 1950) führt zu einem qualitativ befriedigenden Bild. Insbesondere ist die Aussage, daß der Thermodiffusionsfaktor bei Annäherung an einen kritischen Punkt unendlich wird, mit den Messungen am vorliegenden System und auch an anderen binären fluiden Systemen verträglich.

Nach unseren Untersuchungen über Diffusion¹ und Thermodiffusion² im kritischen Entmischungsgebiet binärer flüssiger Systeme wollen wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der Thermodiffusion im kritischen Verdampfungsgebiet binärer Systeme beschäftigen.

Schon RUTHERFORD und ROOF³ bestimmten experimentell Thermodiffusionsfaktoren im kritischen Verdampfungsgebiet des Systems Methan + n-Butan, wobei sie sich der kritischen Kurve vom flüssigen Zustand her näherten. Im Anschluß daran zeigte RUTHERFORD⁴, daß ein auf Plausibilitätsbetrachtungen beruhender Ansatz^{5, 6} die Versuchsdaten recht gut beschreibt. Wir werden über entsprechende Messungen und Auswertungen am System Methan + Propan berichten, wobei wir die Umgebung der kritischen Kurve vom Gaszustand aus erreichen.

Messungen

Die Messungen der Thermodiffusion im System Methan + Propan beruhen auf der Ermittlung der stationären Zusammensetzungen der in zwei Kammern befindlichen Mischungen, wobei die unter gleichem Druck stehenden Kammern verschieden temperiert und von einander durch eine Glasmembran getrennt sind⁷. Jede der beiden Kammern stellt einen Hohlzylinder aus Edelstahl (äußere Länge: 31,5 mm, äußerer Durchmesser: 40 mm, inneres Volumen: 32,5 cm³) dar und ist

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HAASE, Lehrstuhl für Physikal. Chemie II der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

- 1 R. HAASE u. M. SIRY, Z. Phys. Chem. Frankfurt **57**, 56 [1968].
- 2 R. HAASE u. B. K. BIERNERT, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 392 [1967].
- 3 W. M. RUTHERFORD u. J. G. ROOF, J. Phys. Chem. **63**, 1506 [1959].

von einem Temperiermantel aus Messing umgeben. Jeder Temperiermantel wird von einem Umlaufthermostaten mit Wasser durchspült. Durch Einbau einer elektrischen Zusatzheizung und eines Flüssigkeitskühlers wird erreicht, daß der Temperaturabfall auf die Membran beschränkt bleibt. Durch Hubrührer im Inneren der Kammern wird für gleichmäßige Durchmischung gesorgt. Weiterhin ist durch Vorversuche an Glasmembranen verschiedener Porosität sichergestellt, daß in den Poren der gewählten Membran tatsächlich nur Diffusion und Thermodiffusion auftreten, also Membraneffekte wie Thermoosmose keine Rolle spielen.

Da unsere Versuche einen Druckbereich von 40 bar bis 75 bar bei einer mittleren Temperatur von etwa 73 °C umfassen, sind der Gesamtaufbau der Apparatur, die Temperatur- und Druckmessungen, die Einfüllung der gasförmigen Substanzen und die Probeentnahme recht kompliziert. Die Einzelheiten müssen daher an anderer Stelle⁹ nachgelesen werden. Hier sei nur erwähnt, daß man zur Erreichung des stationären Endzustandes rund 3 bis 4 Tage benötigt und die Analyse der Gemische gaschromatographisch erfolgt.

Auswertung

Der stationäre Zustand in einem binären nicht-isothermen System gleichförmigen Druckes kommt durch das Gegeneinanderwirken von Diffusion und Thermodiffusion zustande. Das System besteht in unserem Falle aus dem Inneren der Glasmembran mit den beiden Kammern als Stoffbehältern, die je-

⁴ W. M. RUTHERFORD, A. I. Ch. E. J. **9**, 841 [1963].

⁵ R. HAASE, Z. Physik **127**, 1 [1950].

⁶ R. HAASE, Z. Phys. Chem. **196**, 219 [1950].

⁷ Frühere Versuche^{8, 8} mit Sintermetallplatten führten zu Schwierigkeiten infolge der zu hohen Wärmeleitfähigkeit des Metalls.

⁸ H.-W. BORGmann, Dissertation, Aachen 1966.

⁹ WEN-PO LEE, Dissertation, Aachen 1971.



weils gleichförmige Zusammensetzung aufweisen. Bei vorgegebenen Temperaturen an den Grenzen des Systems – hier: an den Membranoberflächen – ist der stationäre Zustand durch eine zeitlich konstante Konzentrationsverteilung gekennzeichnet.

Wir wählen als unabhängige Variable zur Beschreibung des Zustandes eines Volumenelementes unseres Systems die thermodynamische Temperatur T , den Druck P und den Molenbruch x_2 der Komponente 2. Liegen für $P = \text{const}$ die Gradienten von T und x_2 nur in Richtung einer Raumkoordinate, wie dies bei unseren Versuchen der Fall ist, so gilt für den stationären Zustand ¹⁰:

$$dx_2/x_1 x_2 = \alpha_T dT/T. \quad (1)$$

Hierin bezeichnet $x_1 (= 1 - x_2)$ den Molenbruch der Komponente 1 und α_T den Thermodiffusionsfaktor, der so definiert ist, daß $\alpha_T > 0$ Anreicherung der Komponente 2 in den Gebieten höherer Temperatur bedeutet. Die dimensionslose Größe α_T ist eine Funktion von T , P und x_2 .

Zur Ermittlung von α_T aus den Versuchsdaten müssen wir Gl. (1) zwischen den Grenzen T' , x_2' (erste Kammer) und T'' , x_2'' (zweite Kammer) integrieren. Dabei soll $T'' > T'$ sein. Das Problem ist einfach, wenn die Differenz $\Delta T = T'' - T' (> 0)$ so klein wie möglich gehalten wird. Dann nämlich kann α_T als Konstante bei der Integration angesehen werden. Mit $\alpha_T = \text{const}$ und $x_1 + x_2 = 1$ erhalten wir aus Gl. (1):

$$\ln(r''/r') = \alpha_T \ln(T''/T') \quad (2)$$

mit

$$r' \equiv x_2'/x_1' = n_2'/n_1', \quad r'' \equiv x_2''/x_1'' = n_2''/n_1''. \quad (3)$$

Hierbei ist n_i' bzw. n_i'' die Stoffmenge der Komponente i in der ersten bzw. zweiten Kammer. Der Thermodiffusionsfaktor α_T in Gl. (2) bezieht sich auf den vorgegebenen Druck P , die mittlere Temperatur $\langle T \rangle = (T' + T'')/2$ und den mittleren Molenbruch $\langle x_2 \rangle = (x_2' + x_2'')/2$.

Variiert man bei festen Werten von P , $\langle T \rangle$ und $\langle x_2 \rangle$ die Temperaturdifferenz ΔT , so muß α_T , berechnet nach Gl. (2), konstant bleiben, falls ΔT hinreichend klein ist und somit Gl. (2) überhaupt gilt. Entsprechende Experimente ⁹ zeigen, daß Gl. (2) unter der Bedingung $\Delta T \leq 8 \text{ K}$ anwendbar ist. Wir wählen daher für unsere Versuche ΔT in der Nähe von 8 K.

Bei den folgenden Ausführungen über das System Methan + Propan soll Propan als Komponente 1 und Methan als Komponente 2 betrachtet werden. Dann bedeutet die Aussage $\alpha_T > 0$ Anreicherung der „leichteren“ Komponente (des Methans) an der „wärmeren“ Stelle. Auch schreiben wir einfache halber x_2 für den mittleren Molenbruch $\langle x_2 \rangle$ des Methans (als Maß für die mittlere Zusammensetzung) und T für die mittlere Temperatur $\langle T \rangle$, die hier stets 346,08 K (rund 73 °C) beträgt.

Ergebnisse

Der Druck und die mittlere Zusammensetzung sind bei unseren Versuchen stets so gewählt worden, daß man einerseits nicht das Zweiphasengebiet (Gebiet des Verdampfungsgleichgewichtes) erreicht, sich aber andererseits von der Seite der Gasphase her so weit wie möglich dem kritischen Punkt für das Verdampfungsgleichgewicht nähert. Dabei gelangt man teilweise in das hyperkritische Gebiet. Der erwähnte kritische Punkt liegt bei Darstellung im T - P - x_2 -Zustandsraum auf einer Raumkurve, der kritischen Verdampfungskurve, die für das System Propan + Methan experimentell bekannt ist ¹¹.

In Abb. 1 ist das isotherme Verdampfungsgleichgewicht (Dampfdruck als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase bzw. der Gasphase) für das System Propan + Methan bei 346,08 K graphisch dargestellt, wobei auch die Lage des kritischen Punktes ersichtlich ist. Weiterhin sind die Drucke und (mittleren) Zusammensetzungen, bei denen die Thermodiffusionsfaktoren ermittelt wurden, eingezzeichnet. Die Dampfdruckkurve in Abb. 1 ist mit Hilfe einer empirischen Zustandsgleichung (siehe unten) konstruiert worden, weil im interessierenden Zustandsgebiet keine direkten Meßdaten vorliegen.

In Tab. 1 finden sich die experimentellen Werte [$\alpha_T(\text{exp})$] des Thermodiffusionsfaktors, die nach dem eingangs geschilderten Verfahren aus den Meßdaten mit Hilfe von Gl. (2) für das in Abb. 1 gekennzeichnete Zustandsgebiet bestimmt worden sind.

Die Messungen der Temperatur bzw. des Molenbruches des Methans sind mit einem Fehler von $\pm 0,1 \text{ K}$ bzw. $\pm 0,005$ behaftet. Damit ergibt sich nach dem Gaußschen Gesetz der Fehlerfortpflanzung

¹⁰ Vgl. R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.

¹¹ Vgl. J. G. ROOF u. J. D. BARON, J. Chem. Eng. Data **12**, 292 [1967].

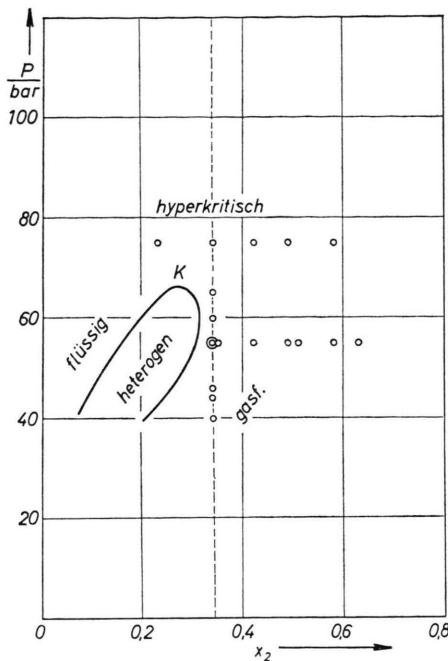


Abb. 1. System Propan+Methan bei 346,08 K: Dampfdruck P in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Methans in der flüssigen Phase bzw. in der Gasphase (K: kritischer Punkt mit den Koordinaten $P=P_K=66,4$ bar, $x_2=x_K=0,28$); ○○ Lage der Meßpunkte bei den Thermodiffusionsversuchen.

Tab. 1. System Propan+Methan bei einer mittleren Temperatur von 346,08 K: Experimentelle Werte [$\alpha_T(\text{exp})$] und nach Gl. (4) berechnete Werte [$\alpha_T(\text{ber})$] des Thermodiffusionsfaktors α_T in Abhängigkeit vom Druck P und vom mittleren Molenbruch x_2 des Methans mit Angabe der Größe α_T^0 [siehe Gl. (5)].

P/bar	x_2	α_T^0	$\alpha_T(\text{exp})$	$\alpha_T(\text{ber})$
40	0,34	0,1004	0,79	2,50
44	0,34	0,1004	2,01	3,42
46	0,34	0,1004	2,88	4,05
55	0,34	0,1004	12,51	10,01
	0,35	0,1008	12,48	9,58
	0,42	0,1054	2,67	4,42
	0,49	0,1102	1,30	2,94
	0,51	0,1116	0,70	2,62
	0,58	0,1167	0,36	2,01
	0,63	0,1212	0,47	1,71
60	0,34	0,1004	34,24	19,82
65	0,34	0,1004	18,26	37,18
75	0,23	0,0944	15,51	10,55
	0,34	0,1004	8,96	42,80
	0,42	0,1054	4,59	15,42
	0,49	0,1102	2,46	7,49
	0,58	0,1167	1,83	3,96

bei Beachtung von Gl. (2) und (3) für den Thermodiffusionsfaktor ein zufälliger Fehler von $\pm 0,006$. Es ist allerdings bei den komplizierten Meßoperationen mit bedeutend höheren systematischen Fehlern zu rechnen.

Prüfung eines Ansatzes

Plausibilitätsbetrachtungen im Rahmen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse¹⁰ legen folgenden Ansatz^{5, 6} für den Thermodiffusionsfaktor α_T bei binären fluiden Systemen nahe:

$$\alpha_T = \frac{\alpha_T^0 \langle M \rangle R T + M_1 h_2 - M_2 h_1}{\langle M \rangle \psi} \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad \alpha_T^0 \equiv \lim_{P \rightarrow 0} \alpha_T, \quad (5)$$

$$\langle M \rangle \equiv M_1 x_1 + M_2 x_2, \quad (6)$$

$$h_i \equiv H_i - H_i^0 \quad (i=1, 2), \quad (7)$$

$$H_i^0 \equiv \lim_{P \rightarrow 0} H_i \quad (i=1, 2), \quad (8)$$

$$\psi \equiv x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T, P} = x_2 (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P}. \quad (9)$$

Hierin bedeutet R die Gaskonstante, M_i die molare Masse, H_i die partielle molare Enthalpie und μ_i das chemische Potential der Komponente i ($i=1, 2$).

Die Größe α_T^0 , die nur von T und x_2 abhängt, ist der Grenzwert des Thermodiffusionsfaktors bei verschwindendem Druck und lässt sich entweder gemäß Gl. (5) aus der Extrapolation von Meßwerten der Funktion α_T (P) oder aus der Molekulartheorie gewinnen. Überhaupt ist zur Zeit die quantitative molekularkinetische Berechnung des Thermodiffusionsfaktors allein für den idealen Gaszustand, also lediglich für die Größe α_T^0 möglich.

Die Funktionen h_1 , h_2 und ψ sind aus der Zustandsgleichung der binären fluiden Mischung ermittelbar. Es gelten die Bedingungen

$$\lim_{P \rightarrow 0} h_i = 0 \quad (i=1, 2), \quad \lim_{P \rightarrow 0} \psi = RT. \quad (10)$$

Dies folgt aus Gl. (7) – (9) und der bekannten Beziehung

$\mu_i \rightarrow \mu_i^* + RT \ln(P x_i / P^\dagger)$ für $P \rightarrow 0$ ($i=1, 2$), worin μ_i^* eine Temperaturfunktion und P^\dagger einen Standarddruck darstellt.

Obwohl Gl. (4) nur den „thermodynamischen Anteil“ der Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors wiedergibt⁶, hat sich dieser Ansatz, der keine freien Parameter enthält, erstaunlich gut bewährt^{4–6}. Wir wollen daher Gl. (4) auch an den vorliegenden Meßdaten prüfen.

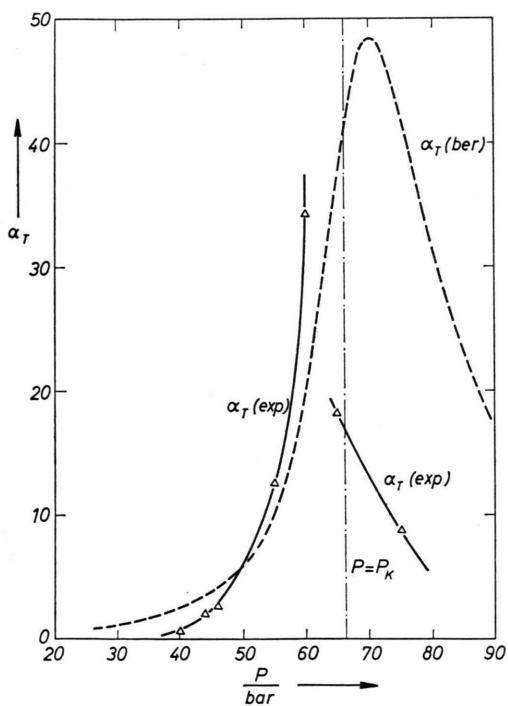
Die Größe α_T^0 wird nach der ersten Näherung der molekularkinetischen Theorie von CHAPMAN und ENSKOG berechnet¹². Dabei wird das (6.12)-Modell von LENNARD-JONES zugrunde gelegt. Mit Hilfe der in der Literatur¹³ angegebenen Stoßintegrale und Molekülpараметern lassen sich so die numerischen Werte von α_T^0 ermitteln^{8, 9}. Diese Werte sind in Tab. 1 aufgeführt. Wie man erkennt, stellt α_T^0 fast

stets nur einen kleinen Bruchteil des gemessenen Thermodiffusionsfaktors dar.

Die Größen h_1 , h_2 und ψ werden aus den thermodynamischen Funktionen gewonnen⁹, die BENEDICT, WEBB und RUBIN¹⁴ für binäre fluide Mischungen aus Kohlenwasserstoffen angegeben haben und die einer Zustandsgleichung mit 8 empirischen Parametern für jede Komponente entsprechen. Wir haben uns davon überzeugt, daß die so berechneten thermodynamischen Größen das Phasenverhalten des Systems Propan + Methan (vgl. Abb. 1) nahezu quantitativ wiedergeben¹⁵. Die in Gl. (4) benutzten Werte für h_1 , h_2 und ψ sind also mit dem empirisch bekannten Gleichgewichtsverhalten des Systems verträglich.

Die auf diese Weise nach Gl. (4) berechneten Werte des Thermodiffusionsfaktors sind in Tab. 1 unter der Bezeichnung $\alpha_T(\text{ber})$ aufgeführt.

In Abb. 2 und Abb. 3 werden gemessene und berechnete Werte des Thermodiffusionsfaktors einander nochmals gegenübergestellt.



¹² S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Third Edition, Cambridge University Press, Cambridge 1970.

¹³ J. O. HIRSCHFELDER, R. B. BIRD u. E. L. SPOTZ, J. Chem. Phys. **16**, 968 [1948].

¹⁴ M. BENEDICT, G. B. WEBB u. L. C. RUBIN, J. Chem. Phys. **10**, 747 [1942].

Wie man erkennt, beschreibt der Ansatz (4) das Verhalten des Thermodiffusionsfaktors beim System Propan + Methan qualitativ richtig. Die in quantitativer Hinsicht teilweise erheblichen Abweichungen sind durch die unterschiedlichen Lagen der Maxima in den gemessenen und berechneten Funktionen $\alpha_T(P)$ bzw. $\alpha_T(x_2)$ bedingt. Diese Maxima, die in der Nähe des kritischen Punktes liegen, sind sehr empfindlich gegenüber kleinen Meßungsgenauigkeiten bzw. Unsicherheiten in der Zustandsgleichung.

Nach Gl. (4) muß infolge der allgemeinen thermodynamischen Bedingung

$$\psi = 0 \quad (\text{kritische Kurve}) \quad (11)$$

gelten:

$$\alpha_T \rightarrow \infty \quad (\text{kritische Kurve}). \quad (12)$$

Die Aussage (12) ist mit den Messungen verträglich.

Gl. (12) ist auch für das kritische Verdampfungsgebiet des Systems n-Butan + Methan^{3, 4} und für das kritische Entmischungsgebiet flüssiger Zweistoffsysteme² bestätigt worden.

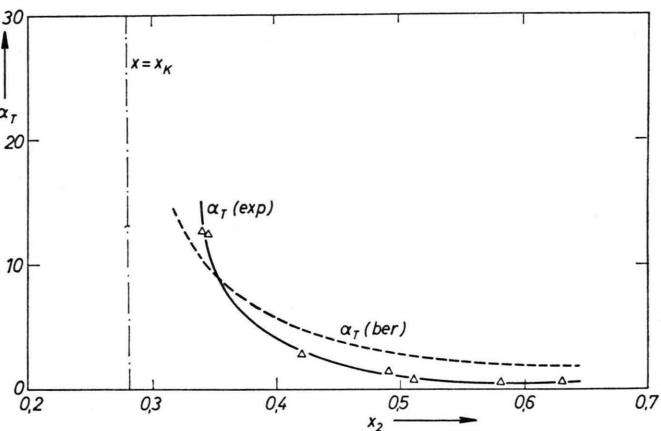


Abb. 3. System Propan + Methan bei einer mittleren Temperatur von 346,08 K und einem Druck von 55 bar: Experimentelle Werte [$\alpha_T(\text{exp})$] und nach Gl. (4) berechnete Werte [$\alpha_T(\text{ber})$] des Thermodiffusionsfaktors α_T in Abhängigkeit vom mittleren Molenbruch x_2 des Methans ($x_K = 0,28$, vgl. Abb. 1).

Abb. 2. System Propan + Methan bei einer mittleren Temperatur von 346,08 K und einem mittleren Molenbruch des Methans von 0,34: Experimentelle Werte [$\alpha_T(\text{exp})$] und nach Gl. (4) berechnete Werte [$\alpha_T(\text{ber})$] des Thermodiffusionsfaktors α_T in Abhängigkeit vom Druck P ($P_K = 66,4$ bar, vgl. Abb. 1).

¹⁵ Experimentelle Daten für das Verdampfungsgleichgewicht des Systems Propan + Methan sind teilweise bekannt¹⁴, wenn auch nicht gerade bei 346,08 K. Die kritische Verdampfungskurve ist, wie bereits erwähnt, ebenfalls gemessen worden¹¹.