

Abschlussbericht zu Kennziffer 2472: Experimentelle Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten in ternären und höheren Elektrolytsystemen

Während es bei Nichtelektrolytsystemen möglich ist, mit Hilfe von Modellen wie z.B. UNIQUAC, mod. UNIFAC (Do) oder PSRK das Phasengleichgewichtsverhalten von Multikomponentensystemen zuverlässig vorherzusagen, ist dies bei Elektrolytsystemen zur Zeit noch nicht der Fall. Eine genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte auch dieser Systeme würde aber die Voraussetzung für eine computergestützte Auslegung und Weiterentwicklung thermischer Trennprozesse und weiterer Anwendungen mit diesen Systemen ermöglichen. Für die Entwicklung entsprechender Modelle (LIQUAC/LIFAC) ist eine breite Datenbasis unerlässlich, die für VLE-Daten, osmotische Koeffizienten und γ_{\pm} auch in großen Teilen vorliegt, z.B. in der Dortmunder Datenbank (DDB). Für eine weitere für die Modellentwicklung wichtige Größe, γ^{∞} , dem Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, liegt bei Elektrolytsystemen noch keine entsprechend große Datenbasis vor. Ziel des vorliegenden Projektes ist die Vergrößerung eben dieser Datenbasis.

Für die nötigen experimentellen Arbeiten kann auf eine am Lehrstuhl vorhandene Apparatur zurückgegriffen werden, den sogenannten Dilutor (Abb. 1).

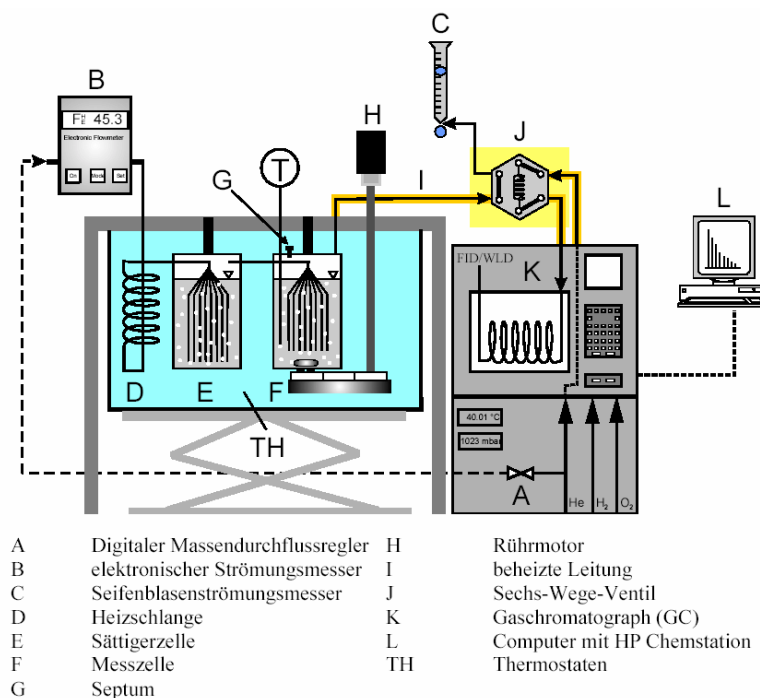


Abb. 1 Schematischer Aufbau der Dilutor-Anlage

Die Dilutor-Technik basiert auf dem Messprinzip, dass ein konstanter, inertes Trägergasstrom unter isothermen Bedingungen eine hochverdünnte Komponente aus einem Lösungsmittel (oder wie im Falle dieses Projektes einer Elektrolytlösung) austrägt. Wird genau eine Gleichgewichtsstufe realisiert und die Dampfphasenzusammensetzung in der Messzelle in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, kann der Grenzaktivitätskoeffizient der hochverdünnten Komponente bestimmt werden. In der Vorsättigerzelle (E) wird das Trägergas mit dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gesättigt, wodurch eine konstante Lösungsmittelmenge in der Messzelle (F) garantiert werden kann. Über acht dünne Edelstahl-Kapillaren wird das Trägergas in diese beiden Zellen eingeleitet. Nach der Einwaage des Lösungsmittels in die Messzelle wird die hochverdünnte Komponente (Solute) über das Septum (G) injiziert. Das mit Lösungsmittel gesättigte Trägergas durchströmt die sehr dünnen Kapillaren, die konstant kleine Gasblasen garantieren, und perlt durch die mit Lösungsmittel gefüllte Messzelle. Bei genügender Verweilzeit der Gasbläschen in der Messzelle ist eine theoretische Trennstufe bzw. Gleichgewichtsstufe in der Messzelle gewährleistet. Die genügend große Verweilzeit wird durch eine angemessene Trägergasgeschwindigkeit erzielt. Mittels des Trägergases wird das Solute aus der Zelle im Verlauf einer Messung (Dauer i. d. R. 2 h) ausgetragen. Zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten wird die Abnahme der Solutekonzentration mit der Zeit ermittelt. Wurden ca. 15 % des Solutes aus der Messzelle ausgetragen, kann die Messung beendet werden. Die erhaltenen Signale werden mit einer HP ChemStation (L) aufgenommen und verarbeitet. Die Auswertung der Peakflächen wird anschließend mit einem Auswertungsprogramm durchgeführt.

Bei Messungen von Salzsystemen ist die Löslichkeit der Salze ein limitierender Faktor, deshalb wurden im Rahmen dieses Projekts nur Lösungsmittel mit einer vergleichsweise hohen Salzlöslichkeit näher betrachtet. Untersucht wurden hierbei verschiedene Alkohole in reinem Wasser und in unterschiedlich konzentrierten wässrigen Elektrolytlösungen mit verschiedenen Salzen, wie Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) und Lithiumchlorid (LiCl), aber auch Lithiumnitrat (LiNO₃), Natriumnitrat (NaNO₃) und Kaliumnitrat (KNO₃); außerdem wurden Messungen in Ethylenglykol (1,2-Ethandiol)/Kaliumacetat (KAc)-Lösungen vorgenommen. Bei den verwendeten Alkoholen handelte es sich um Methanol, Ethanol, 1- und 2-Propanol. Um Informationen über das Verhalten der Grenzaktivitätskoeffizienten von Wasser in einem Alkohol zu erhalten, wurde zudem Wasser als hochverdünnte Komponente in 1-Propanol/LiCl in die Untersuchungen einbezogen.

Die Abbildung 2 zeigt den Einfluss der Salze auf den Grenzaktivitätskoeffizienten für das Beispiel von Ethanol in verschiedenen konzentrierten wässrigen NaCl-Lösungen.

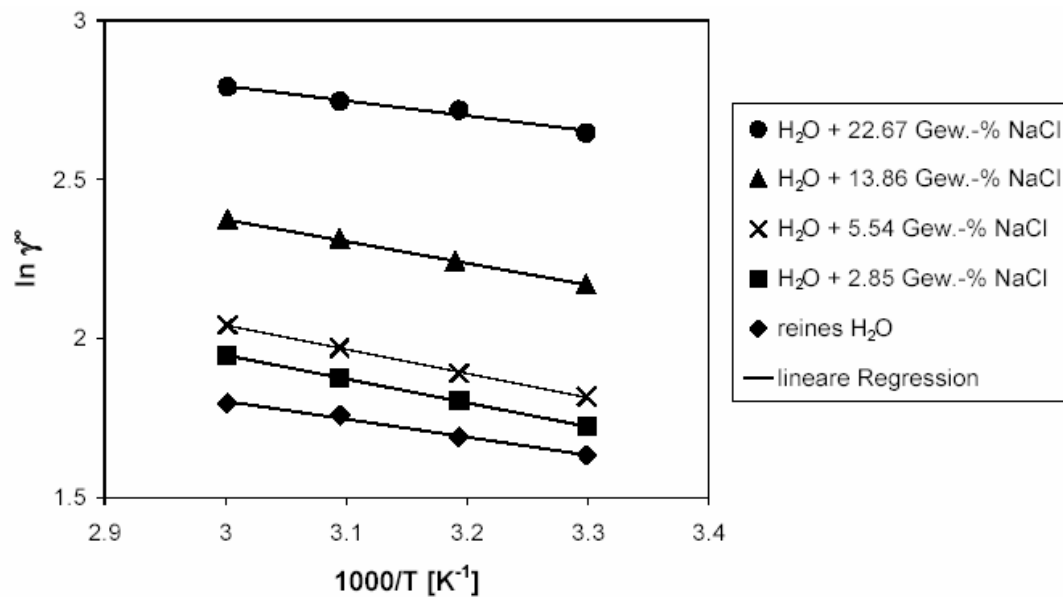


Abb. 2 Vergleich von $\ln \gamma^\infty$ -Werten für Ethanol in verschiedenen konzentrierten H₂O/NaCl-Lösungen als Funktion der inversen Temperatur T

Die Abbildung macht deutlich, dass der Zusatz von NaCl zu den wässrigen Lösungen einen Anstieg der $\ln \gamma^\infty$ -Werte von Ethanol zur Folge hat. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Zugabe des Salzes nicht beliebig erfolgen kann, da die Löslichkeit des Salzes im Lösungsmittel begrenzt ist. Ein Grund für den durch die Salzzugabe erfolgten Anstieg der Grenzaktivitätskoeffizienten ist der Aussalzeffekt bezogen auf den Alkohol. Auch der Zusatz von LiNO₃ zu wässrigen Lösungen von 2-Propanol in Wasser bewirkt einen Anstieg der $\ln \gamma^\infty$ -Werte des Alkohols. Dies ist in Abbildung 3 zu sehen.

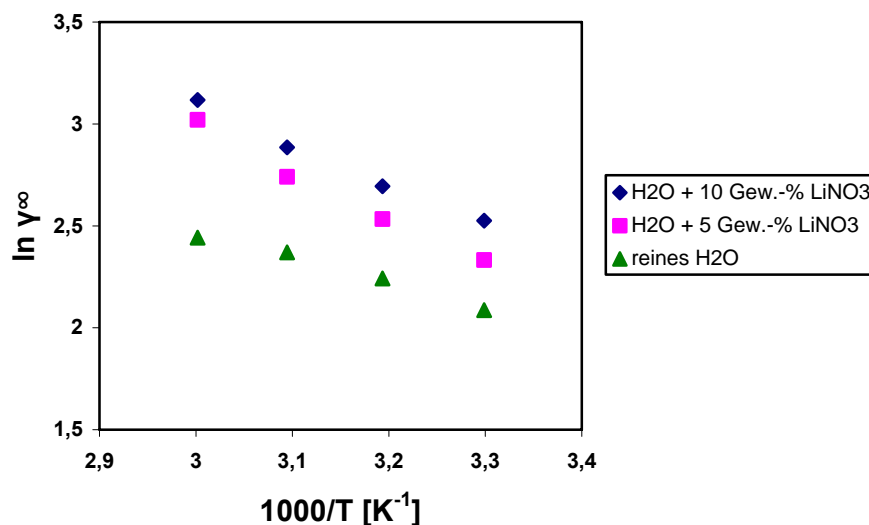


Abb. 3 Vergleich von $\ln \gamma^\infty$ -Werten für 2-Propanol in verschiedenen konzentrierten H₂O/LiNO₃-Lösungen als Funktion der inversen Temperatur T

Abbildung 4 zeigt, dass beim System Wasser in 1-Propanol die Zugabe des Salzes zu einem Abfall der Grenzaktivitätskoeffizienten führt, somit im Vergleich mit den wässrigen Salzlösungen zu einem gegenläufigen Verhalten. Der hier beobachtete sogenannte Einsalzeffekt bewirkt ein stärkeres ideales Verhalten des Wassers im 1-Propanol und damit einen Abfall der Grenzaktivitätskoeffizienten.

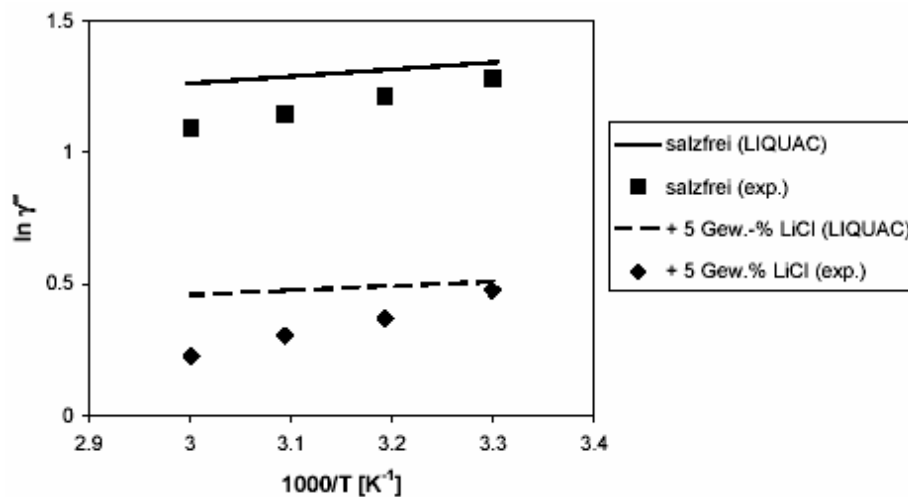


Abb. 4 Experimentelle $\ln \gamma^\infty$ -Werte für Wasser in 1-Propanol/LiCl-Lösungen im Vergleich mit LIQUAC-Resultaten als Funktion der inversen Temperatur T

Zusätzlich wurde ein Vergleich der experimentell ermittelten $\ln \gamma^\infty$ -Werte von Wasser mit vorhergesagten Werten des LIQUAC-Modells durchgeführt. Die berechneten Daten geben die Tendenz richtig wieder und bestätigen den beobachteten Einsalzeffekt, wodurch die Bedeutung des LIQUAC-Modells als Vorhersagemodell für Elektrolytlösungen unterstrichen wird. Weitere ausgewählte Ergebnisse sind in den Tabellen auf den folgenden Seiten dargestellt. Bisher sind von den gemessenen Daten nur die Daten der Systeme LiCl in Wasser mit den Alkoholen Methanol, Ethanol, 1- und 2-Propanol veröffentlicht worden [1]. Eine Veröffentlichung der Daten der übrigen Systeme ist in Vorbereitung.

[1] Krummen, M., „Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für die Synthese thermischer Trennprozesse“, Dissertation, Universität Oldenburg, 2002

Tab. 1 Mit der Dilutor-Technik ermittelte γ° -Werte für die Elektrolytlösung
Wasser / LiCl für verschiedene Temperaturen und Alkohole

Temperatur [°C]		30.1	40.1	50.1	60.2
Solute	Mass.-% LiCl				
Methanol	0	1.7	1.89	2.04	2.13
	5.54	1.81	1.87	2.38	2.67
	13.86	1.95	2.03	2.36	2.59
	22.67	1.91	2.09	2.78	2.92
Ethanol	0	5.26	4.96	5.63	5.49
	5.54	5.77	6.61	7.71	8.22
	13.86	7.95	8.34	8.93	9.85
	22.67	8.87	9.82	11.0	11.3
1-Propanol	0	14.2	16.8	18.8	19.4
	5.54	24.5	25.8	29.4	30.4
	13.86	37.4	39.8	40.2	40.8
	22.67	51.4	53.3	53.3	53.7
2-Propanol	0	8.06	9.41	10.7	11.5
	5.54	12.3	13.7	16.1	17.4
	13.86	19.6	21.5	22.3	23.9
	22.67	29.5	30.1	31.1	32.7

Tab. 2 Mit der Dilutor-Technik ermittelte γ° -Werte für die Elektrolytlösung
Wasser / NaCl für verschiedene Temperaturen und Alkohole

Temperatur [°C]		30.0	40.0	50.0	60.0
Solute	Mass.-% NaCl				
Ethanol	0	5.26	4.96	5.63	5.49
	2.85	5.60	6.07	6.51	7.01
	5.54	6.15	6.62	7.17	7.70
	13.9	8.75	9.40	10.1	10.7
	22.7	14.1	15.1	15.6	16.3
1-Propanol	0	14.2	16.8	18.8	19.4
	2.85	21.4	22.4	23.0	23.8
	5.54	22.3	24.5	26.5	28.7
	13.9	35.7	37.6	39.1	40.7
	22.7	70.1	71.3	70.4	71.8
2-Propanol	0	8.06	9.41	10.7	11.5
	2.85	12.8	13.4	14.2	15.6
	5.54	13.2	14.7	16.5	18.3
	13.9	21.3	23.6	25.7	27.9
	22.7	44.0	47.0	48.4	51.1

Tab. 3 Mit der Dilutor-Technik ermittelte γ^∞ -Werte für die Elektrolytlösung
Wasser / LiNO₃ für verschiedene Temperaturen und Alkohole

Temperatur [°C]		30.0	40.0	50.0	60.0
Solute	Mass.-% LiNO ₃				
Methanol	0	1.7	1.89	2.04	2.13
	5	2.07	2.32	2.78	3.46
	10	2.25	2.74	2.95	3.77
Ethanol	0	5.26	4.96	5.63	5.49
	5	5.11	5.99	7.22	9.34
	10	5.96	7.02	8.06	10.2
1-Propanol	0	14.2	16.8	18.8	19.4
	5	18.4	22.1	25.7	32.6
	10	20.2	25.0	29.4	36.6
2-Propanol	0	8.06	9.41	10.7	11.5
	5	10.30	12.6	15.5	20.5
	10	12.5	14.8	17.9	22.6

Tab. 4 Mit der Dilutor-Technik ermittelte γ^∞ -Werte für die Elektrolytlösung
Wasser / NaNO₃ für verschiedene Temperaturen und Alkohole

Temperatur [°C]		30.0	40.0	50.0	60.0
Solute	Mass.-% NaNO ₃				
Methanol	0	1.7	1.89	2.04	2.13
	5	-	2.46	2.85	6.28
	10	2.26	2.79	3.27	4.14
Ethanol	0	5.26	4.96	5.63	5.49
	5	-	6.36	7.51	9.65
	10	5.92	7.43	8.9	11.2
1-Propanol	0	14.2	16.8	18.8	19.4
	5	-	23.3	26.6	34.2
	10	22.1	27.0	32.3	40.2
2-Propanol	0	8.06	9.41	10.7	11.5
	5	-	13.3	16.4	21.7
	10	13.1	15.9	19.8	25.3

Tab. 5 Mit der Dilutor-Technik ermittelte γ^∞ -Werte für die Elektrolytlösung
Wasser / KNO₃ für verschiedene Temperaturen und Alkohole

Temperatur [°C]		30.0	40.0	50.0	60.0
Solute	Mass.-% KNO ₃				
Methanol	0	1.70	1.89	2.04	2.13
	5	1.96	2.44	2.65	3.64
	10	2.48	2.82	3.22	3.85
Ethanol	0	5.26	4.96	5.63	5.49
	5	5.25	6.23	7.00	9.60
	10	5.83	7.31	8.53	10.50
1-Propanol	0	14.2	16.8	18.8	19.4
	5	18.7	22.8	24.8	34.1
	10	18.4	26.1	30.6	37.3
2-Propanol	0	8.06	9.41	10.7	11.5
	5	10.5	15.3	15.4	20.2
	10	12.3	15.4	18.5	23.2