

TITLE PAGE

31. Löslichkeit von H_2 in flüssigen
Kohlenwasserstoffen.
Solubility of H_2 in liquid
hydrocarbons.

Frame Nos. 296 - 298

31) Löslichkeit von H₂ in flüssigen Kohlenwasserstoffen.

(Kurzer Bericht über eine Arbeit von H. Sattler, Zeitschrift techn. Phys. 21 (1940) 410 im Kolloquium am 6.12.1941)

Das Henry'sche Gesetz der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, welches besagt, dass die von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste Gasmenge (bei konstanter Temperatur) dem Partialdruck des Gases in der Gasphase proportional ist, ist ein Grenzgesetz. Abweichungen von ihm werden bedingt einmal dadurch, dass das Gas in der Lösung ein endliches partielles Molvolumen besitzt und zweitens durch Abweichungen des Gases selbst vom idealen Gasgesetz. Ersterer Faktor bewirkt Abweichungen vom Henry'schen Gesetz im Sinne einer Löslichkeitsverminderung bei höheren Drucken, die um so stärker sind, je höher das partielle Molvolumen des Gases in der Lösung ist. Temperaturerhöhung vermindert den Einfluss dieses Faktors. Der zweite Faktor kann sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung der Löslichkeit gegenüber dem von Henry geforderten Wert zur Folge haben, je nachdem, ob für das Gas $pV < RT$ oder $pV > RT$ ist. Weitere Abweichungen werden durch Wechselwirkung von Molekülen des Gases und des Lösungsmittels sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase hervorgerufen. Für Lösungen, die noch als ideal verdünnt angesehen werden können, gilt unter der weiteren Voraussetzung, dass das partielle Molvolumen des gelösten Gases druck- und konzentrationsunabhängig ist, folgende thermodynamisch abzuleitende Formel, welche die Konzentration x' des Gases in der Lösung bei einem Druck p_2 aus der bekannten Konzentration bei einem Druck p_1 zu berechnen gestattet:

$$\log x'_{p_2} = \log x'_{p_1} + \log \frac{p_2 \cdot x_{p_2} \cdot f_{p_2}}{p_1 \cdot x_{p_1} \cdot f_{p_1}} - \frac{v'}{2,303 RT} (p_2 - p_1)$$

in welcher x die Konzentration des Gases in der Gasphase, f ein Mass für die Abweichung des Gases vom idealen Gasgesetz und v'

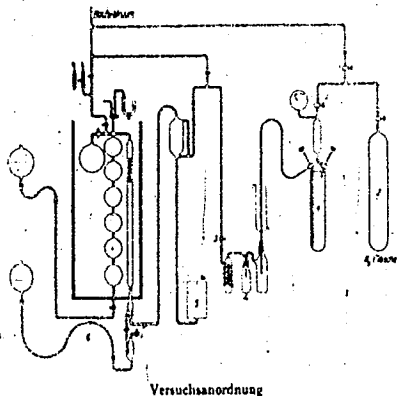
das partielle Molvolumen des Gases in der Lösung bedeuten. Da die Auswertung dieser Gleichung aber wiederum die experimentelle Bestimmung von Grössen wie f und v' , die meist ebenfalls (insbesondere für Systeme mit mehr als 2 Komponenten) noch unbekannt sind, erfordert, wird aus dem Gesagten klar, dass selbst unter gewissen vereinfachten Voraussetzungen eine Berechnung der Löslichkeit bei erhöhtem Druck aus Messungen bei atm-Druck nicht exakt möglich ist.

Es wird eine Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur beschrieben (Fig. 1). Das eigentliche Löslichkeitsgefäss besteht aus Chrom-Molybdänstahl und befindet sich in einem elektrischen Ofen. Das Löslichkeitsgleichgewicht wird durch Schütteln eingestellt. Die Messungen werden bei Drucken bis 150 atm und zunächst nur bei tiefen Temperaturen ausgeführt (35°C, in einem Falle 75°C). In diesem Bereich ist die Löslichkeit von H_2 in Kohlenwasserstoffen bei einer Messgenauigkeit von etwa 1/2 % in den hier untersuchten Fällen eine exakt lineare Funktion des Druckes (vgl. Fig. 2) und zwar beträgt sie für

Hexan	bei 35,2°C	0,166	ccm ¹ /g	Lösungsmittel u. atm.
Cyklohexan	" " "	0,1105	"	"
Benzol	" " "	0,08	"	"
"	" 72,6"	0,1015	"	"
Xylol	" 35,2"	0,07	"	"

Die hier bestimmten Löslichkeiten waren bisher in dem vorliegenden Druckbereich nur mit einer Genauigkeit von ca. 5 % bestimmt worden. Die gefundene Zunahme der Löslichkeit von H_2 in Benzol mit steigender Temperatur zeigt, dass der Lösungsvorgang in diesem Falle mit negativer Wärmetönung verläuft.

Figur 1.



1) bei 0° und 760 mm.

2) Frolich, Tauch, Hogan und Peer, Ind. Eng. Chem. 23 (31) 548.

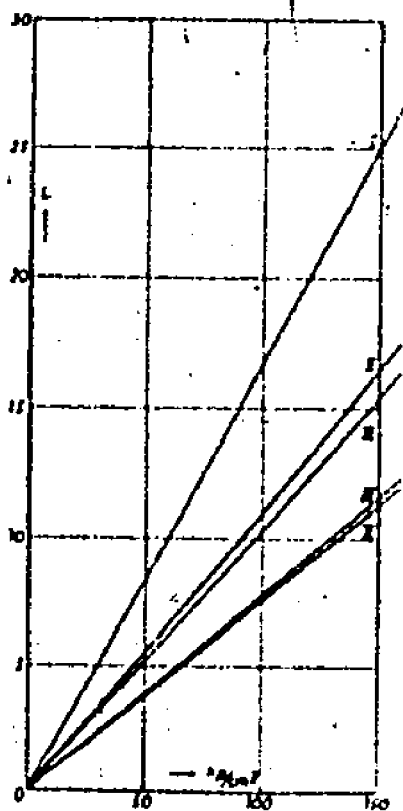


Abb. 2. Druckabhängigkeit der Löslichkeit L
 (cm^3 Gas von 0° bei 760 mm p Gramme Lösungsmittel)
 von H_2 in organischen Lösungsmitteln

I = Hexan bei $33,2^\circ$; III = Benzol bei $22,5^\circ$
 II = Cyclohexan bei $33,2^\circ$; IV = Benzol bei $35,2^\circ$
 V = m-Xylol bei $33,2^\circ$

Figur 2.