

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

# Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten

Sebastian Rehfeldt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Wolfgang H. Polifke, Ph.D. (CCNY)

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Johann Stichtmair, em.

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein

Die Dissertation wurde am 01.07.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 29.09.2009 angenommen.



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik (ehemals Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik) der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johann Stichlmair für das entgegengebrachte Vertrauen. Der mir gewährte Gestaltungsfreiraum für die Forschungsarbeit, die Anregungen und Diskussionen, sowie sein stetes Interesse haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die von ihm eingeräumte Möglichkeit, meine Ergebnisse auf zahlreichen nationalen und internationalen Tagungen vorstellen zu können, bereicherte die Arbeit zusätzlich durch wertvolle Anregungen von außen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein spreche ich meinen besonderen Dank dafür aus, dass er die Fortführung der Arbeit nach seiner Übernahme des Lehrstuhls ermöglichte, diese mit großem Interesse begleitete und das Koreferat übernahm.

Herrn Univ.-Prof. Wolfgang Polifke Ph.D. (CCNY) danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft, die fachlichen und produktiven Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima danken. In diesem Zusammenhang gebührt ein besonderer Dank Herrn Dr.-Ing. Dirk Großerichter, Herrn Dr.-Ing. Nikolaus Poth, Herrn Dr.-Ing. Daniel Demicoli und vor allem Frau Dr.-Ing. Friederike Kammermaier für die Unterstützung in der Übergangsphase der Neubesetzung des Lehrstuhls.

Mein herzlichster Dank gilt meiner gesamten Familie, die mich während der Promotionszeit unterstützt hat und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Vaterstetten, im Oktober 2009

Sebastian Rehfeldt



# Inhaltsverzeichnis

	<b>Formelzeichen</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b> .....	<b>3</b>
2.1	Ficksches Gesetz.....	4
2.1.1	Binäre Diffusion.....	4
2.1.2	Mehrkomponentendiffusion.....	4
2.2	Modell von Maxwell und Stefan .....	6
2.2.1	Treibende Kräfte und Reibung .....	7
2.2.2	Diffusionsgleichung nach Maxwell und Stefan.....	8
2.3	Vergleich Ficksches Gesetz - Maxwell-Stefan Modell .....	10
2.3.1	Verknüpfung Ficksches Gesetz und Maxwell-Stefan Modell .....	10
2.3.2	Gegenüberstellung beider Modelle .....	12
2.4	Messung von Diffusionskoeffizienten.....	13
2.4.1	Messverfahren mit stationärer Diffusion .....	13
2.4.2	Messverfahren mit instationärer Diffusion.....	14
2.4.3	Messung von ternären Diffusionskoeffizienten .....	15
2.5	Berechnung von Diffusionskoeffizienten .....	15
2.5.1	Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung .....	16
2.5.2	Diffusionskoeffizienten in konzentrierten binären Gemischen .....	18
2.5.3	Diffusionskoeffizienten in Mehrkomponentensystemen .....	19
<b>3</b>	<b>Zielsetzung dieser Arbeit</b> .....	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Versuchsmethodik</b> .....	<b>23</b>
4.1	Diffusionskoeffizientenmessung .....	23
4.1.1	Holografische Laser-Interferometrie .....	23
4.1.2	Flow-Junction-Zelle .....	25
4.1.3	Versuchsanalyse.....	25
4.2	Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung .....	30
4.2.1	Versuchsapparatur.....	30
4.2.2	Versuchsauswertung .....	32

4.3	Untersuchte Stoffsysteme .....	32
4.3.1	Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol .....	32
4.3.2	Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol .....	33
4.3.3	Aceton - Wasser - 1-Propanol .....	33
4.3.4	1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan .....	34
<b>5</b>	<b>Diffusion in binären Stoffsystemen . . . . .</b>	<b>36</b>
5.1	Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan .....	36
5.1.1	Einfluss der $G^E$ -Modelle .....	37
5.1.2	Einfluss der Gleichgewichtsdatenmessung .....	38
5.2	Ergebnisse der untersuchten binären Systeme .....	39
5.2.1	Binärsysteme von Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol .....	40
5.2.2	Binärsysteme von Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol .....	43
5.2.3	Binärsysteme von Aceton - Wasser - 1-Propanol .....	45
5.2.4	Binärsysteme von 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan .....	47
5.3	Bewertung der binären Ergebnisse .....	49
<b>6</b>	<b>Diffusion in ternären Stoffsystemen . . . . .</b>	<b>54</b>
6.1	Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten .....	54
6.1.1	Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol .....	55
6.1.2	Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol .....	56
6.1.3	Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol .....	57
6.1.4	Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan .....	58
6.2	Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten .....	60
6.2.1	Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol .....	60
6.2.2	Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol .....	61
6.2.3	Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol .....	62
6.2.4	Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan .....	63
6.3	Bewertung der ternären Ergebnisse .....	64
6.3.1	Ficksche Diffusionskoeffizienten .....	64
6.3.2	Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan .....	64
6.3.3	Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten .....	65
<b>7</b>	<b>Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten . . . . .</b>	<b>71</b>
7.1	Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung .....	71
7.2	Binäre Diffusionskoeffizienten .....	73
7.3	Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten .....	77

7.3.1	Untersuchte Vorausberechnungsmodelle.....	78
7.3.2	Vergleich der Modelle in den untersuchten Stoffsystemen.....	81
7.3.3	Abhängigkeit der Vorausberechnung von der Konzentration .....	87
7.4	Bewertung der Vorausberechnung .....	89
7.4.1	Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung .....	89
7.4.2	Binäre Diffusionskoeffizienten.....	90
7.4.3	Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten.....	91
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>100</b>
9.1	Reinstoffdaten.....	100
9.2	Gemessene Diffusionskoeffizienten.....	102
9.2.1	Binäre Diffusionskoeffizienten.....	102
9.2.2	Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten .....	108
9.2.3	Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten.....	113
9.3	Verwendete Thermodynamikdaten .....	118
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>120</b>

---

## Formelzeichen

---

### Lateinische Formelzeichen

$B$	inverser Diffusionskoeffizient	$s/m^2$
$c$	molare Konzentration	$kmol/m^3$
$d$	treibende Kraft der Diffusion	$m^{-1}$
$D$	Fickscher Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$\bar{D}$	Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$F$	treibende Kraft pro Mol	$N/mol$
$G^E$	Realanteil der molaren freien Enthalpie	$J/mol$
$\Delta H$	Verdampfungsenthalpie am normalen Siedepunkt	$J/mol$
$j$	Streifen	-
$J$	Streifenanzahl	-
$J$	Stoffstrom	$kmol/(m^2 \cdot s)$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,38048 J/K$
$K$	K-Koeffizient	$kmol/m^3$
$l$	Messstrecke	$mm$
$\hat{M}$	molare Masse	$kg/kmol$
$n$	Brechzahl	-
$n$	Zahl der Komponenten	-
$p$	Druck	$Pa$



$Q$	Uniquac Moleküloberfläche	-
$r$	Molekülradius	$m$
$r_g$	Gyrationsradius	$nm$
$R$	Uniquac Molekülvolumen	-
$\mathfrak{R}$	allgemeine Gaskonstante	$8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$S$	Summenterm	-
$t$	Zeit	$s$
$T$	Temperatur	$K$
$v$	Geschwindigkeit	$m/s$
$V$	molares Volumen am normalen Siedepunkt	$\text{cm}^3/\text{mol}$
$x$	Molanteil in der Flüssigkeit	$\text{mol}/\text{mol}$
$x_g$	Massenanteil in der Flüssigkeit	$\text{kg}/\text{kg}$
$y$	zeitnormierte Ortsvariable	$m/s^{0,5}$
$z$	Längenkoordinate	$m$

### Griechische Formelzeichen

$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\Gamma$	thermodynamischer Korrekturfaktor	-
$\delta$	Kronecker Delta	-
$\zeta$	Reibungskoeffizient	$(N \cdot s)/(\text{mol} \cdot m)$
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{kg}/(m \cdot s)$
$\lambda$	Wellenlänge	$nm$
$\mu$	chemisches Potenzial	$\text{J}/\text{mol}$
$\sigma$	Parameter	$s/m^2$
$\phi$	Assoziationsfaktor	-

**Indizes**

$i$  Komponente  $i$

$j$  Komponente  $j$

$k$  Komponente  $k$

$m$  Mischung

$n$  Anzahl Komponenten im Gemisch

$o$  oben

$u$  unten

**obere Indizes**

$0$  bei unendlicher Verdünnung

$*$  Tracer

---

# 1 Einleitung

---

Die elementaren Bausteine der Materie, wie Atome, Moleküle, Ionen, sind aufgrund ihrer inneren Energie in ständiger Bewegung. In Gasen, Flüssigkeiten sowie in Feststoffen wechseln sie daher ständig ihre Position. Sind verschiedene Komponenten in einem Gemisch ungleich verteilt, so kommt es durch diese Bewegungen der Teilchen zu einem Stofftransport. Dieser Vorgang wird als Diffusion bezeichnet.

In der Natur laufen ständig Prozesse ab, die zu ungleichmäßiger Verteilung von Spezies in einem Gemisch führen, sei es durch den Stofftransport über Phasengrenzen bzw. durch Membranen oder aufgrund von chemischen Reaktionen. Stofftransport und Reaktionen induzieren daher auch Diffusionsströme, die einen Ausgleich der lokalen Konzentrationsunterschiede bewirken. Stofftransport über Phasengrenzen bzw. chemische Reaktionen sind wesentliche Bestandteile vieler verfahrenstechnischer Prozesse. Bei der Auslegung solcher Prozesse sind definierte Vorgänge, in der Regel hohe Umsätze bzw. hohe Ausbeuten, erwünscht. Da die Diffusion verglichen mit Reaktion und Stofftransport über Phasengrenzen jedoch ein relativ langsamer Prozess ist, kann sie der limitierende Schritt im gesamten Ablauf sein. Für die Auslegung bzw. Simulation derartiger Prozesse ist demnach die Kenntnis der diffusiven Vorgänge nötig.

In Gasen lässt sich die Teilchenbewegung, bei moderaten Drücken und Temperaturen, mit der kinetischen Gastheorie sehr gut beschreiben. Für (kristalline) Feststoffe eignet sich das Gittermodell, um die Bewegung von Atomen bzw. Molekülen darzustellen. Flüssigkeiten bilden in dieser Hinsicht einen Übergangszustand zwischen Gas und Feststoff. Hier sind weder die kinetische Gastheorie noch das Gittermodell geeignet, die Teilchenbewegungen zu erfassen. Die Komplexität der Kinematik des flüssigen Zustands spiegelt sich auch in der Beschreibung der Diffusion wieder. Zwar können die selben Gesetzmäßigkeiten wie auch für Gase und Feststoffe verwendet werden. Die Modelle für die Berechnung der Diffusion in Flüssigkeiten sind jedoch meist komplizierter und ungenauer als bei den anderen Aggregatzuständen.

Bei Reinstoffen kann ein Teilchen immer nur auf ein Teilchen der gleichen Art treffen. Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind in diesem Fall bei jedem Stoßvorgang gleich. In einem Gemisch können Teilchen einer Spezies auf Teilchen der anderen Spezies treffen. Bei einem derartigen Zusammenstoß treten unterschiedliche Wechselwirkungen auf. In einem Mehrkomponentengemisch wird die Beschreibung durch die Vielzahl der unterschiedlichen Wechselwirkungen erheblich erschwert.

Bei vielen Stofftransportprozessen ist eine flüssige Phase beteiligt, wobei in der Regel mehrere Substanzen im Gemisch vorliegen. Die Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten ist daher ein häufiger Vorgang in verfahrenstechnischen Prozessen. Zwar können in manchen Bereichen vereinfachende Betrachtungen, wie z.B. eine pseudobinäre Beschreibung eines Systems, verwendet werden. Für leistungsfähige Simulationsmodelle ist jedoch eine Einbindung der Mehrkomponentendiffusion notwendig. Bei der Berechnung von Diffusionsvorgängen sind Diffusionskoeffizienten von zentraler Bedeutung, da mit diesen stoff- und zusammensetzungsabhängigen Größen aus Konzentrationsunterschieden die zugehörigen Diffusionsströme bestimmt werden. Trotz erheblicher Bemühungen in der Vergangenheit gibt es immer noch große Unsicherheiten bei der Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, die Mehrkomponentendiffusion besser zu verstehen und eine genauere Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten zu ermöglichen.

---

## 2 Stand des Wissens

---

Atome und Moleküle sind bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt in ständiger Bewegung. Diese Bewegung ist nach dem schottischen Botaniker Robert Brown benannt, der 1827 mit Hilfe eines Mikroskops unregelmäßige, zuckende Bewegungen von Blütenstaub in einem Wassertropfen beobachtete [BROWN 1828]. Eine weitere Beschreibung der Bewegung von Pollen in Wasser stammt von Adolphe Brongniart [BRONGNIART 1827], der seinen Bericht vor Robert Brown veröffentlichte. Erste Hinweise auf molekulare Bewegungen finden sich schon in früherer wissenschaftlicher Literatur. So beschreibt bereits 1696 Stephen Gray, dass in einem Wassertropfen unter dem Mikroskop kleine "Insects" zu beobachten sind, die eine irreguläre Bewegung vollführen [GRAY 1696]. Alle diese Bewegungen werden aber vermeintlichen Lebewesen zugeschrieben. Im Jahr 1784 erscheint ein Artikel von Jan Ingen-Housz, in dem er zu seiner Beobachtung eines verdunstenden Alkoholtropfens mit Holzkohlepartikeln unter dem Mikroskop erklärt, dass die durch die Verdunstung hervorgerufene Bewegung "in einigen Fällen gewisse Körperchen als lebendige Wesen darstellen könne, die nicht den geringsten Funken des Lebens haben" [INGEN-HOUSZ 1784]. Diese Beobachtung sehen einige Wissenschaftler als die eigentliche Entdeckung der "Brownschen Molekularbewegung" [VAN DER PAS 1971]. Die theoretische Erklärung für die Brownsche Molekularbewegung in Flüssigkeiten liefert im Jahr 1905 Albert Einstein [EINSTEIN 1905].

Befindet sich ein Stoffgemisch nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand, so bewirken diese zufälligen Molekülbewegungen eine Änderung des Zustands des Systems hin zum thermodynamischen Gleichgewicht. Liegt ein Nichtgleichgewichtszustand aufgrund einer ungleichen Verteilung der Moleküle im System vor, so führt die Brownsche Bewegung zu einem Konzentrationsausgleich. In diesem Fall spricht man von Diffusion. Erste Beobachtungen und Versuche zur Diffusion von Gasen führt Thomas Graham bereits im Jahr 1829 durch [GRAHAM 1829] und versucht sich bereits an der Formulierung von Gesetzmäßigkeiten [GRAHAM 1833]. Später beschäftigt er sich auch mit Experimenten zur Diffusion in Flüssigkeiten [GRAHAM 1850]. Eine Beschreibung der frühen Geschichte der Diffusionsforschung und der zugehörigen Experimente findet sich z.B. bei CUSSLER 1976.

## 2.1 Ficksches Gesetz

Untrennbar mit der Diffusion verbunden ist der Name Adolf Fick, da er als Erster eine allgemein anwendbare Gesetzmäßigkeit für die Diffusion vorstellte.

### 2.1.1 Binäre Diffusion

Dieses Gesetz, allgemein als erstes Ficksches Gesetz bekannt [FICK 1855], behandelt die Vorgänge der binären Diffusion analog dem Fourierschen Gesetz der Wärmeübertragung [FOURIER 1822]:

$$J_i = -c_m \cdot D_{ij} \cdot \nabla x_i. \quad (2.1)$$

Hierin bezeichnet  $J_i$  den molaren Stoffstrom der Komponente  $i$  relativ zum Bezugssystem, der mittleren molaren Geschwindigkeit,  $c_m$  stellt die molare Konzentration des Gemisches dar,  $D_{ij}$  den Diffusionskoeffizienten der Komponente  $i$  in Komponente  $j$  und  $\nabla x_i$  den Konzentrationsgradienten der Komponente  $i$ . Dieser Konzentrationsgradient ist die treibende Kraft für den Diffusionsvorgang. Da ein diffusiver Ausgleich immer von Orten hoher Konzentration zu Orten niedriger Konzentration stattfindet, d.h. entgegen den Konzentrationsgradienten, wird in obiger Gleichung ein Minuszeichen eingefügt.

Da die Mole  $i$  und  $j$  im ruhenden binären Stoffsystem erhalten bleiben, addieren sich die beiden Stoffströme  $J_i$  und  $J_j$  zu Null. Die Summe der Molanteile  $x_i$  und  $x_j$  ist 1. Unter Verwendung dieser beiden Randbedingungen lässt sich aus Gl. (2.1) schließen, dass in binären Systemen die Fickschen Diffusionskoeffizienten symmetrisch sind:

$$D_{ij} = D_{ji}. \quad (2.2)$$

Für die Berechnung der Diffusion im Zweistoffsystem ist also nur die Kenntnis des einen Diffusionskoeffizienten nötig. Neben der Schreibweise in Gl. (2.1) gibt es viele weitere Möglichkeiten der Darstellung des Fickschen Gesetzes. So ist es durch Umformungen auch möglich, den Diffusionsmassenstrom zu berechnen, oder als Größe für die treibende Kraft z.B. den Partialdruck zu verwenden [BIRD U. A. 1960].

### 2.1.2 Mehrkomponentendiffusion

Im binären Fall ist eine relativ einfache Beschreibung der Diffusion mit dem Fickschen Gesetz möglich. Wird aber ein Mehrkomponentensystem betrachtet, so erhöht sich die Komplexität erheblich. Eine allgemeine Erweiterung des Fickschen Gesetzes für Mehrkomponentensysteme stammt von ONSAGER 1945:

$$J_i = -c_m \cdot \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \cdot \nabla x_k \quad \text{oder} \quad \langle J \rangle = -c_m \cdot [D] \cdot \langle \nabla x \rangle. \quad (2.3)$$

Die Gleichung für den Stoffstrom einer Komponente eines Systems mit  $n$  Komponenten besteht aus  $n - 1$  Summanden und enthält  $n - 1$  Diffusionskoeffizienten. Für die komplette Beschreibung des Systems sind  $n - 1$  Stoffstromgleichungen nötig, die Gesamtzahl der Diffusionskoeffizienten beläuft sich demnach auf  $(n - 1)^2$ .

So werden z.B. bereits für ein Dreistoffsystem vier Ficksche Diffusionskoeffizienten benötigt. Für ternäre Systeme erhält Gl. (2.3) folgende Form:

$$J_1 = -c_m \cdot D_{11} \cdot \nabla x_1 - c_m \cdot D_{12} \cdot \nabla x_2 \quad \text{und} \quad (2.4)$$

$$J_2 = -c_m \cdot D_{21} \cdot \nabla x_1 - c_m \cdot D_{22} \cdot \nabla x_2. \quad (2.5)$$

Bei der Mehrkomponentendiffusion treten somit Kopplungseffekte auf, d.h. alle Komponenten können sich gegenseitig beeinflussen. So ist der Stoffstrom der Komponente '1',  $J_1$ , nicht nur vom eigenen Konzentrationsgradienten  $\nabla x_1$  abhängig. Durch den zweiten Term wird er auch durch den Konzentrationsgradienten der Komponente '2',  $\nabla x_2$ , beeinflusst. Die Koeffizienten  $D_{11}$  und  $D_{22}$  werden als Hauptdiffusionskoeffizienten bezeichnet und geben den Einfluss des eigenen Konzentrationsgradienten auf den Stoffstrom einer Komponente wieder. Die sog. Kreuzdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  sind mit den Konzentrationsgradienten der anderen Komponenten verknüpft und beschreiben so die Kopplungseffekte. Anders als im binären Fall haben die Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  aber in der Regel unterschiedliche Werte und stehen in keinem Bezug zu den binären Koeffizienten. In idealen Stoffsystemen liegen die Werte der Kreuzdiffusionskoeffizienten meist eine Größenordnung unter denen der Hauptkoeffizienten [CUSSLER 1976], in stark nichtidealen Gemischen (z.B. mit Mischungslücke oder Aussalzungseffekten) können die Kreuzdiffusionskoeffizienten aber auch deutlich höhere Werte als die Hauptdiffusionskoeffizienten annehmen [TYRELL UND HARRIS 1984].

Bemerkenswert bei obigen Gleichungen ist, dass sie zwar ein Dreistoffsystem beschreiben, der Index '3' aber in keiner Gleichung erscheint. Bei der Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion mit dem Fickschen Gesetz fungiert eine Komponente als Lösungsmittel. Der Stoffstrom dieser Komponente wird mittels einer Bilanz berechnet. Entscheidend dabei ist das gewählte Bezugssystem. Eine Möglichkeit hierfür ist das molare Bezugssystem. In diesem Fall addieren sich alle Stoffströme zu null:

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0. \quad (2.6)$$

Die Diffusionsströme  $J_i$  werden dabei relativ zu einer mittleren molaren Geschwindigkeit berechnet. Als Bezug kann aber auch z.B. eine mittlere volumetrische Geschwindigkeit oder die Geschwindigkeit einer bestimmten Komponente verwendet werden. Eine Übersicht über verschiedene Bezugssysteme findet sich z.B. bei TAYLOR UND KRISHNA 1993.

Der Stoffstrom des Lösungsmittels wird demnach implizit durch die Diffusionsströme der anderen Komponenten ausgedrückt. Damit hat das Lösungsmittel auch Einfluss auf die Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten der anderen Komponenten. Die Werte der Diffusionskoeffizienten hängen deshalb sowohl von der Wahl des Lösungsmittels als auch von der Wahl des Bezugssystems ab. Sie können somit auch nicht von binären Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Bei einem Wechsel des Lösungsmittels oder des Bezugssystems ist eine Umrechnung der Diffusionskoeffizienten erforderlich. Gleichungen für die Transformation zwischen verschiedenen Bezugssystemen sind u.a. bei TAYLOR UND KRISHNA 1993 und MILLER U. A. 1986 zu finden. VITAGLIANO U. A. 1978 geben die funktionalen Zusammenhänge für die Umrechnung bei veränderter Lösungsmittelwahl an.

Für die Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion sind folglich zwei Festlegungen nötig. Eine Komponente muss als Lösungsmittel ausgewählt und das Bezugssystem spezifiziert werden. Während häufig durch die Problemstellung ein bestimmtes Bezugssystem sich als prädestiniert erweist, ist dies bei der Lösungsmittelwahl nicht immer eindeutig.

## 2.2 Modell von Maxwell und Stefan

James Clerk Maxwell beschäftigte sich mit der kinetischen Gastheorie und stellte physikalisch fundierte Überlegungen zur Diffusion in Gasen an [MAXWELL 1860A, MAXWELL 1860B, MAXWELL 1867]. Josef Stefan griff diese Überlegungen auf und erweiterte die binäre Diffusionsgleichung Maxwells auf Mehrkomponentensysteme [STEFAN 1871].



### 2.2.1 Treibende Kräfte und Reibung

Die Maxwell-Stefan Gleichungen beruhen auf einer klaren physikalischen Überlegung: Im Falle von stationärer eindimensionaler Diffusion besteht Gleichgewicht zwischen den treibenden Kräften  $F_i$  auf Komponente  $i$  und dem Reibungswiderstand zwischen Komponente  $i$  und den anderen Komponenten  $j$  [WESSELINGH UND KRISHNA 2000]:

$$F_i = \sum_{j \neq i}^n \zeta_{ij} \cdot x_j \cdot (v_i - v_j). \quad (2.7)$$

Der Reibungswiderstand ist proportional dem Produkt der Geschwindigkeitsdifferenz  $(v_i - v_j)$  der Komponenten  $i$  und  $j$  und dem Reibungskoeffizienten  $\zeta_{ij}$ , gewichtet mit dem Molanteil  $x_j$ .

Anders als im phänomenologischen Modell von Fick wird hierbei nicht die Art der treibenden Kraft festgelegt. Je nach Anwendungsfall können als treibende Kräfte z.B. Gradienten des chemischen Potentials, des elektrischen Potentials oder des Druckes fungieren. Für nicht-ideale, nicht-elektrolytische Flüssigkeiten (der Fall, der in dieser Arbeit betrachtet wird) stellt der negative Gradient des chemischen Potentials  $\mu_i$  die treibende Kraft  $F_i$  für die Diffusion dar [TAYLOR UND KRISHNA 1993]:

$$F_i = -\nabla_{T,p} \mu_i. \quad (2.8)$$

Der Gradient des chemischen Potentials wird durch folgenden Ausdruck berechnet [TAYLOR UND KRISHNA 1993]:

$$\nabla_{T,p} \mu_i = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{x_i} \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \cdot \nabla x_j. \quad (2.9)$$

$\mathfrak{R}$  stellt dabei die allgemeine Gaskonstante dar,  $T$  die absolute Temperatur. Unter Einbeziehung des thermodynamischen Korrekturfaktors  $\Gamma_{ij}$  lässt sich die treibende Kraft somit in Abhängigkeit des Gradienten des Molanteils  $\nabla x_j$  darstellen. Der Korrekturfaktor beschreibt dabei die Abweichung vom thermodynamisch idealen Verhalten. Allgemein berechnet sich der thermodynamische Korrekturfaktor  $\Gamma_{ij}$  wie folgt [TAYLOR UND KRISHNA 1993]:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + \left. \frac{x_i \cdot \partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,p,\Sigma}. \quad (2.10)$$

Die Abweichung vom idealen Verhalten wird über eine Ableitung des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  erfasst.  $\delta_{ij}$  stellt das Kronecker Delta dar:

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{für } i = j \quad \text{und} \quad \delta_{ij} = 0 \quad \text{für } i \neq j. \quad (2.11)$$

Im Fall idealen Verhaltens hat der binäre thermodynamische Korrekturfaktor  $\Gamma_{ii}$  demnach den Wert 1, die treibende Kraft wird alleine durch den Konzentrationsgradienten bestimmt. Bei einem nicht-idealen Gemisch ist für die Berechnung der Diffusion eine Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens nötig. Eine Möglichkeit hierfür besteht in der Anwendung von Korrelationen für den Realanteil der molaren freien Enthalpie, sog.  $G^E$ -Modelle, wie sie für die Berechnung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts verwendet werden, z.B. die Gleichung von Wilson, das NRTL- oder das UNIQUAC-Modell [siehe auch STEPHAN UND MAYINGER 1992, MERSMANN U. A. 2005]. TAYLOR UND KOOIJMAN 1991 bieten einen umfassenden Überblick über die Berechnung der thermodynamischen Korrekturfaktoren  $\Gamma_{ij}$  aus verschiedenen Korrelationen und geben auch die mathematischen Zusammenhänge hierzu an.

## 2.2.2 Diffusionsgleichung nach Maxwell und Stefan

Im vorangegangenen Abschnitt werden die Grundüberlegungen des Modells von Maxwell und Stefan erörtert. Für den Anwender sind aber vor allem anschauliche Gleichungen von Interesse, mit denen die Diffusion berechenbar ist. Zu diesem Zweck werden zuerst die Gleichungen (2.7) bis (2.9) kombiniert:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \cdot \nabla x_j = \sum_{j \neq i}^n \frac{\zeta_{ij}}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot x_i \cdot x_j \cdot (v_i - v_j). \quad (2.12)$$

Der Reibungskoeffizient  $\zeta_{ij}$  ist zwar für die theoretische Herleitung des Modells nützlich, als anschauliche Größe für eine Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeit aber weniger geeignet. Hierzu wird der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  eingeführt:

$$D_{ij} \equiv \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{\zeta_{ij}}. \quad (2.13)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient auch als inverser Reibungskoeffizient aufgefasst werden kann. Damit unterliegt er auch einer Symmetriebeziehung [TAYLOR UND KRISHNA 1993]:

$$D_{ij} = D_{ji}. \quad (2.14)$$

Bei der Berechnung der Diffusion sind meist nicht die Relativgeschwindigkeiten von Bedeutung, das Hauptinteresse liegt im Ermitteln von Stoffströmen. Gleichung (2.12) wird daher meist in der folgenden Form verwendet:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \cdot \nabla x_j = \sum_{j \neq i}^n \frac{(x_i \cdot J_j - x_j \cdot J_i)}{c_m \cdot D_{ij}}. \quad (2.15)$$

Wie auch in Gleichung (2.1) bezeichnet  $J_i$  den Stoffstrom der Komponente  $i$  und  $c_m$  die Konzentration des Gemisches. Allerdings wird mit dieser Gleichung der Stoffstrom nicht explizit berechnet. Dazu ist immer eine Randbedingung, wie z.B. ein definiertes Bezugssystem notwendig. Eine ausführliche Übersicht über verschiedene Bezugssysteme bieten TAYLOR UND KRISHNA 1993. Ein Beispiel ist das molare Bezugssystem. Hier ergibt die Summe aller Molenströme zusammen null:

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0. \quad (2.16)$$

Mit dieser Randbedingung lässt sich Gleichung (2.15) für den binären Fall so umformen, dass der Stoffstrom explizit berechnet werden kann:

$$J_i = -c_m \cdot D_{ij} \cdot \Gamma_{ii} \cdot \nabla x_i. \quad (2.17)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (2.1) und (2.17) zeigt, dass das Ficksche Gesetz und das Maxwell-Stefan Modell im Fall eines isobaren und isothermen binären, nicht-elektrolytischen Gemisches eine sehr ähnliche Gleichungsstruktur mit je einem Diffusionskoeffizienten haben.

Im Fall der Mehrkomponentendiffusion ändert sich die Zahl der Diffusionskoeffizienten. Um jedem Paar unterschiedlicher Komponenten einen Koeffizienten zuzuordnen zu können, sind im System mit  $n$  Komponenten insgesamt  $(n \cdot (n - 1)) / 2$  Maxwell-Stefan Koeffizienten nötig. TAYLOR UND KRISHNA 1993 geben eine praktikable Matrix-Schreibweise der Stoffstromgleichungen für den Mehrkomponentenfall an:

$$\langle J \rangle = -c_m \cdot [B]^{-1} \cdot [\Gamma] \cdot \langle \nabla x \rangle. \quad (2.18)$$

Die Spaltenvektoren  $\langle J \rangle$  und  $\langle \nabla x \rangle$  haben dabei jeweils  $n - 1$  Elemente. Die Elemente der Matrix  $[B]$  berechnen sich wie folgt:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{k=1}^n \left( \frac{x_k}{D_{ik}} \right)_{i \neq k} \quad \text{bzw.} \quad B_{ij} = -x_i \cdot \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right). \quad (2.19)$$

Im Fall eines ternären Gemisches ergibt sich für die freien Diffusionsströme  $J_1$  und  $J_2$ :

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = -c_m \cdot \begin{bmatrix} \frac{x_1}{D_{13}} + \frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} & -x_1 \cdot \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) \\ -x_2 \cdot \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}} \right) & \frac{x_1}{D_{12}} + \frac{x_2}{D_{23}} + \frac{x_3}{D_{23}} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{11} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Neben den drei ternären Diffusionskoeffizienten werden vier thermodynamische Korrekturfaktoren für die Berechnung der Diffusionsströme benötigt. Die Anwendung dieser Gleichung erfordert einen großen mathematischen Aufwand. Die Maxwell-Stefan Gleichungen wurden daher lange Zeit als nicht praktikabel erachtet [CUSSLER 1984].

## 2.3 Vergleich Ficksches Gesetz - Maxwell-Stefan Modell

Für die Berechnung eines Diffusionsvorgangs ist es sinnvoll, die Vor- und Nachteile der zur Wahl stehenden Modelle sowie deren Zusammenhang zu kennen. Es hängt von der jeweiligen Aufgabenstellung ab, welches Modell zur Beschreibung besser geeignet ist.

### 2.3.1 Verknüpfung Ficksches Gesetz und Maxwell-Stefan Modell

Ein Vergleich der Matrix-Schreibweisen der beiden Modelle (Gleichungen (2.3) und (2.18)) zeigt, dass beide Modelle nach den Stoffströmen (molares Bezugssystem) aufgelöst eine ähnliche Struktur haben. Ein Gleichsetzen der Stoffströme beider Modelle führt zu folgendem Zusammenhang:

$$[D] = [B]^{-1} \cdot [\Gamma]. \quad (2.21)$$

Zwar lässt die Mathematik der Matrizenrechnung diese direkte Schlussfolgerung nicht zu, in der Literatur wird dieser Zusammenhang beider Modelle jedoch durchgehend verwendet und als richtig erachtet [TAYLOR UND KRISHNA 1993].

Obige Gleichung zeigt, dass im Maxwell-Stefan Modell zwei verschiedene Anteile den Part der Fickschen Diffusionsmatrix übernehmen. Die Matrix  $[B]$  beschreibt dabei die Reibungskräfte, während die Abweichungen vom thermodynamisch idealen Verhalten zur korrekten Beschreibung der Triebkraft in der Matrix  $[\Gamma]$  erfasst werden. Beim Fickschen Gesetz hingegen findet keine Differenzierung dieser beiden Anteile statt.

Für den binären Fall ergibt Gleichung (2.21) einen einfachen Zusammenhang zwischen Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten:

$$D = \mathcal{D} \cdot \Gamma. \quad (2.22)$$

Der binäre Ficksche Diffusionskoeffizient  $D$  ist gleich dem Produkt des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten  $\mathcal{D}$  und des thermodynamischen Korrekturfaktors  $\Gamma$ . Bei bekanntem Wert von  $\Gamma$  kann einfach zwischen beiden Modellen umgerechnet werden. Der binäre Fall ist damit für eine anschauliche Gegenüberstellung der Diffusionskoeffizienten beider Modelle gut geeignet.

Im Falle von Mehrkomponentendiffusion ergibt sich ein komplexerer Zusammenhang. Bei einem ternären System führt Gleichung (2.21) zu einem System von 4 Gleichungen:

$$D_{11} = [\mathcal{D}_{13} \cdot (x_1 \cdot \mathcal{D}_{23} + (1 - x_1) \cdot \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{11} + x_1 \cdot \mathcal{D}_{23} \cdot (\mathcal{D}_{13} - \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{21}] / S$$

$$D_{12} = [\mathcal{D}_{13} \cdot (x_1 \cdot \mathcal{D}_{23} + (1 - x_1) \cdot \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{12} + x_1 \cdot \mathcal{D}_{23} \cdot (\mathcal{D}_{13} - \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{22}] / S$$

$$D_{21} = [\mathcal{D}_{23} \cdot (x_2 \cdot \mathcal{D}_{13} + (1 - x_2) \cdot \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{21} + x_2 \cdot \mathcal{D}_{13} \cdot (\mathcal{D}_{23} - \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{11}] / S$$

$$D_{22} = [\mathcal{D}_{23} \cdot (x_2 \cdot \mathcal{D}_{13} + (1 - x_2) \cdot \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{22} + x_2 \cdot \mathcal{D}_{13} \cdot (\mathcal{D}_{23} - \mathcal{D}_{12}) \cdot \Gamma_{12}] / S$$

$$\text{mit } S = x_1 \cdot \mathcal{D}_{23} + x_2 \cdot \mathcal{D}_{13} + x_3 \cdot \mathcal{D}_{12}. \quad (2.23)$$

Obige Gleichung erlaubt eine problemlose Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten nach dem molaren Bezugssystem aus den Maxwell-Stefan Koeffizienten bei bekannten thermodynamischen Korrekturfaktoren. Anzumerken ist, dass jeder Ficksche Koeffizient dabei von allen drei Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten abhängt.

Verglichen mit dem Fickschen Gesetz benötigt das Maxwell-Stefan Modell  $((n - 1) \cdot (n - 2)) / 2$  Diffusionskoeffizienten weniger. Im ternären Fall ist die Berechnung von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten aus Fickschen Diffusionskoeffizienten mathematisch nicht eindeutig. Zur Berechnung der drei Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten stehen vier Gleichungen zur Verfügung. Das Gleichungssystem

ist damit überbestimmt. Für die Berechnung der drei Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten werden theoretisch nur drei Gleichungen des Systems (2.23) benötigt. Ein Fickscher Diffusionskoeffizient kann dabei weggelassen werden.

Bei der praktischen Anwendung führt dies dazu, dass je nach weggelassenem Fickschen Diffusionskoeffizienten unterschiedliche Sätze von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Der Grund dafür ist der thermodynamische Korrekturfaktor. Dieser stellt eigentlich eine Stoffeigenschaft des jeweiligen Gemisches dar. Er resultiert aus einer Anpassung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts und ist im Regelfall nicht mit dem Satz Fickscher Diffusionskoeffizienten konsistent [WILD 2003]. Eine Überprüfung der Konsistenz ist mathematisch leicht möglich. Die drei Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten können in Abhängigkeit von drei Fickschen Diffusionskoeffizienten ausgedrückt werden. Wird dieser Zusammenhang in die Gleichung des vierten, nicht verwendeten Fickschen Diffusionskoeffizienten eingesetzt, so ergibt sich folgende Bedingung [WILD 2003]:

$$\begin{aligned} (x_1^2 - x_1) \cdot (D_{21} \cdot \Gamma_{22} - D_{22} \cdot \Gamma_{21}) - (x_2^2 - x_2) \cdot (D_{12} \cdot \Gamma_{11} - D_{11} \cdot \Gamma_{12}) \\ - x_1 \cdot x_2 \cdot (D_{11} \cdot \Gamma_{22} - D_{12} \cdot \Gamma_{21} + D_{21} \cdot \Gamma_{12} - D_{22} \cdot \Gamma_{11}) = 0. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Eine Untersuchung [WILD 2003] verschiedener Diffusionskoeffizienten-Datensätze aus der Literatur zeigt, dass es meist große Abweichungen bei diesem Konsistenztest gibt. Dies ist aber nicht unbedingt auf Fehler bei den gemessenen Diffusionskoeffizienten zurückzuführen. Vielmehr ist dieses Ergebnis ein weiterer Hinweis auf Ungenauigkeiten bei der thermodynamische Beschreibung von Stoffsystemen [PRAUSNITZ UND TAVARES 2004]. Die  $G^E$ -Modelle können zwar zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors  $\Gamma$  verwendet werden, sie wurden aber für die Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts entwickelt und validiert.

Um Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten aus Fickschen berechnen zu können, wird daher in der Regel eine Kleinstfehlerquadratanpassung vorgenommen [WILD 2003].

### 2.3.2 Gegenüberstellung beider Modelle

Beide Modelle haben Vor- und Nachteile. Das Ficksche Gesetz ist derzeit weiter verbreitet. Hauptgrund hierfür ist die direkte Messbarkeit der Diffusionskoeffizienten. Zudem überzeugt es gerade bei simplen Problemstellungen durch einfache Anwendbarkeit. Beim Maxwell-Stefan Modells ist, abgesehen vom Fall eines idealen Gemisches, immer die Kenntnis des thermodynamischen Korrekturfaktors nötig. Für komplexere Anwendungen, wie z.B. die Prozesssimulation, bietet es sich dennoch an, da dort die Berech-

nungen der thermodynamische Parameter ohnehin durchgeführt wird. In der Literatur finden sich inzwischen einige Beispiele, bei der das Maxwell-Stefan Modell erfolgreich eingesetzt wird [z.B. RONGE 1995, KENIG U. A. 1997, BAUR U. A. 1999, SPRINGER U. A. 2002]. Für die Vorausberechnung von Mehrkomponentensystemen eignet sich das physikalisch fundierte Modell von Maxwell und Stefan besser, da im Gegensatz zum Fickschen Gesetz binäre und Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten in Bezug zueinander stehen. Dies spricht aber nicht automatisch gegen die praktische Anwendung des Fickschen Gesetzes. Aus vorausberechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten können mit dem Gleichungssystem (2.23) Ficksche Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Somit lassen sich für Mehrkomponentensystemen die Berechnungsmodelle sowohl für das Ficksche Gesetz als auch für das Maxwell-Stefan Modell nutzen.

## 2.4 Messung von Diffusionskoeffizienten

Schon in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts werden Messungen der Diffusion von Thomas Graham vorgenommen. Nach der Untersuchung von Diffusionsströmen in Gasen [GRAHAM 1829] führte er auch Experimente mit Flüssigkeiten durch [GRAHAM 1850]. Die Entwicklung der theoretischen Grundlagen der Diffusion bewirkt auch eine Weiterentwicklung der Messapparaturen. Bereits 1855 verwendet Adolf Fick [FICK 1855] unterschiedliche Geometrien um seine Gesetzmäßigkeit experimentell zu verifizieren. Ein Überblick über etablierte Messverfahren ist z.B. bei DUNLOP U. A. 1972 oder TYRELL UND HARRIS 1984 zu finden. Eine Weiterentwicklung findet vor allem auf dem Gebiet der Versuchsauswertung [z.B. MILLER 1981, MILLER 1988, WILD 2003] sowie der Analyseverfahren statt [BARDOW U. A. 2003].

Die Messmethoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gleichen sich in wesentlichen Punkten. Zwei Mischungen unterschiedlicher Konzentrationen werden unter definierten Bedingungen in Kontakt gebracht. In zeitlichen Abständen werden entweder Konzentrationen direkt gemessen oder Änderungen der Konzentrationen ermittelt. Anhand der Apparategeometrie können unter Verwendung der mathematischen Zusammenhänge aus den experimentellen Daten schließlich die Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Im Folgenden werden einige Methoden dargestellt, die zur Messung von Diffusionskoeffizienten geeignet sind.

### 2.4.1 Messverfahren mit stationärer Diffusion

Im Falle stationärer Diffusion kann das erste Ficksche Gesetz (Gleichung (2.1)) für die Versuchsauswertung angewendet werden. Die Diaphragmazelle, vorgestellt von NORTHROP UND ANSON 1929 und weiterentwickelt von STOKES 1950, ist eine dafür geeignete Messmethode mit einem sehr einfachen experimentellen Aufbau. Zwei Volumi-

na werden hierbei durch eine Glasfritte oder eine poröse Membran abgetrennt. Beide Abteile werden fortwährend mittels eines Rührers durchmischt. Da sie ein begrenztes Volumen darstellen, ändern sich aufgrund des Stoffübergangs die Konzentrationen mit der Zeit. Es findet daher eine pseudo-stationäre Diffusion durch die Trennschicht statt. Zu Beginn des Versuches werden beide Versuchsräume mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration gefüllt. Nach Ablauf des Versuchs, der sich über Tage erstrecken kann, werden die Behälter geleert und die Konzentrationen gemessen. Mittels einer zu messenden Apparatekonstante können aus der Versuchsdauer und aus den Konzentrationsdifferenzen zu Beginn und am Ende des Versuchs Diffusionskoeffizienten ermittelt werden [TYRELL UND HARRIS 1984].

Eine Erweiterung dieses Verfahrens ist das strikt stationäre Messverfahren nach RAO UND BENNETT 1971. Hier werden die durchmischten Abteile durch fließende Versuchslösungen ersetzt. Dadurch wird tatsächlich eine stationäre Diffusion in der Trennschicht erreicht. Allerdings müssen bei dieser Methode z.B. die Lösungsmittelströme exakt gleich sein. Dies erhöht den apparativen Aufwand beträchtlich.

#### 2.4.2 Messverfahren mit instationärer Diffusion

Die meisten Messverfahren verwenden einen Aufbau, bei dem eine instationäre Diffusion stattfindet. Eine Auswertung erfolgt anhand des Konzentrationsprofils nach dem zweiten Fickschen Gesetz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \cdot \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2}. \quad (2.25)$$

Im Gegensatz zur stationären Diffusion ist hierbei das Konzentrationsprofil und dessen zeitliche Änderung entscheidend, nicht die Konzentrationsdifferenzen zu Beginn und am Ende des Versuchs. Eine Probennahme zur Analyse ist bei diesen Verfahren daher nicht möglich. Bei den meisten Methoden wird der Umstand ausgenutzt, dass der Brechungsindex eines Gemisches sich mit der Zusammensetzung ändert. Mittels z.B. der Durchlichtinterferometrie kann der Brechungsindexverlauf sichtbar gemacht werden. Hierzu diffundieren in einer Messzelle zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung gegeneinander. Die Messzelle wird mit kohärentem Licht durchstrahlt, das interferometrische Muster wird fotografiert. Aus der zeitlichen Änderung des Interferenzmusters können dann die Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Das Gouy-, das Rayleigh- und das Mach-Zehnder-Interferometer arbeiten nach diesem Prinzip. Eine Beschreibung dieser Versuchsanordnungen sind z.B. bei CUSSLER 1984 zu finden.



Bei der Taylordispersion wird eine lange Kapillare mit Versuchslösung laminar durchströmt. Mittels einer Impulsinjektion wird eine zweite Lösung am vorderen Ende der Kapillare zugefügt. Am anderen Ende wird mit einem Differential-Refraktometer der Verlauf des Brechungsindex aufgenommen. Aus der Form des Peaks, den der Stoßimpuls nach Durchwandern der Kapillare angenommen hat, kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Weitere Verfahren nutzen z.B. Unterschiede in der Leitfähigkeit [CUSSLER 1984]. Auch Streulichtmessungen [MÜLLER UND WINKELMANN 1999] sind zur Diffusionskoeffizientenmessung nutzbar. Ein interessantes neues Verfahren wurde von Bardow und Göke [BARDOW U. A. 2003] entwickelt. Bei der Raman-Spektroskopie kann das Konzentrationsprofil direkt gemessen werden. Einige Restriktionen der anderen optischen Verfahren, wie z.B. Stoffgemische mit Maxima im Brechungsindexverlauf, sind für dieses Verfahren nicht relevant.

### 2.4.3 Messung von ternären Diffusionskoeffizienten

Prinzipiell lassen sich alle Versuchsanordnungen auch für die Messung von ternären Diffusionskoeffizienten einsetzen [TYRELL UND HARRIS 1984]. Der Aufwand steigt dabei aber beträchtlich. Die Auswertung wird komplizierter, zusätzlich müssen mindestens zwei Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationsdifferenzen durchgeführt werden, da ein Brechungsindexprofil nicht eindeutig einem Konzentrationsprofil zuzuordnen ist. Für verlässliche Ergebnisse wird außerdem empfohlen, für einen Versuchspunkt mindestens vier Einzelerperimente auszuführen [CUSSLER 1976]. Eine Ausnahme bildet die Raman-Spektroskopie. Da hier das Konzentrationsprofil direkt gemessen werden kann, ist es möglich, eine ternäre Diffusionskoeffizientenmatrix an dieses anzupassen. Allerdings wird auch bei dieser Methode ein zweites Experiment pro Versuchspunkt empfohlen, um die Genauigkeit signifikant zu erhöhen [BARDOW U. A. 2006].

## 2.5 Berechnung von Diffusionskoeffizienten

Das experimentelle Vermessen von Diffusionskoeffizienten ist relativ aufwändig. In der Regel sind Diffusionskoeffizienten von der Konzentration abhängig. Da der Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  immer eine Funktion des Gemisches und nicht nur der beteiligten Reinstoffe ist, finden sich nur wenige Stoffgemische für die eine größere Anzahl von experimentellen Diffusionskoeffizientendaten vorhanden ist. Überdies sind Diffusionskoeffizienten auch von der Temperatur abhängig. Sind keine experimentellen Daten vorhanden, so wird meist auf Korrelationen zur Berechnung zurückgegriffen. Bedauerlicherweise sind diese Korrelationen nicht immer verlässlich und zeigen teilweise hohe Abweichungen von experimentellen Werten [POLING U. A. 2001]. Bevor auf die

Berechnung des Diffusionskoeffizienten eingegangen wird, müssen erst noch zwei weitere Begriffe erklärt werden. Der Tracer- oder Intradiffusionskoeffizient  $D_i^*$  beschreibt die Diffusion der Spezies  $i$  in einem homogenen Gemisch. Geht der Molanteil der Komponente  $i$  gegen eins, so spricht man vom Selbstdiffusionskoeffizient von  $i$  in reinem  $i$ . Im binären Gemisch aus  $i$  und  $j$  gibt es einen weiteren extremen Punkt im Verlauf des Intradiffusionskoeffizienten  $D_i^*$ . Geht nun der Molanteil der Komponente  $j$  gegen eins und damit der Anteil an  $i$  gegen null, so spricht man vom Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $D_{ij}^o$  von  $i$  in  $j$ . Dieser Diffusionskoeffizient hat den gleichen Wert wie der Randpunkt des gegenseitigen oder Interdiffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  bzw.  $D_{ji}$ . Da bei unendlicher Verdünnung ein Reinstoff vorliegt, ist an diesem Punkt der thermodynamische Korrekturfaktor gleich eins, so dass der gegenseitige Ficksche Diffusionskoeffizient gleich dem Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten wird. Der konzentrationsabhängige Verlauf des Intradiffusionskoeffizienten kann dagegen nicht mit dem gegenseitigen Diffusionskoeffizienten in Relation gesetzt werden [CUSSLER 1984]. Für die Berechnung von Diffusionsströmen ist nur der gegenseitige Diffusionskoeffizient von Interesse. Auf die Berechnung des Intradiffusionskoeffizienten wird nicht näher eingegangen, eine Korrelationen hierfür ist z.B. bei LEE UND THODOS 1983 zu finden.

### 2.5.1 Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Dem Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $D_{ij}^o$  kommt eine besondere Bedeutung zu, da er als Ausgangspunkt für die Berechnung des gegenseitigen Diffusionskoeffizienten genutzt werden kann.

In der Literatur sind einige Korrelationen für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu finden [siehe z.B. DANNER UND DAUBERT 1983, CUSSLER 1984, TAYLOR UND KRISHNA 1993, POLING U. A. 2001]. Eine der frühesten Betrachtungen dieses Problems stammt von EINSTEIN 1905:

$$D_{12}^o = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_2 \cdot r_1} \quad (2.26)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_{12}^o$  wird unter der Annahme eines suspendierten Teilchens in einer ruhenden Flüssigkeit errechnet. Er ist von der Temperatur  $T$ , der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_2$  und dem Radius des gelösten Moleküls  $r_1$  abhängig. Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Die Stokes-Einstein-Gleichung ist daher nur gültig, wenn große Moleküle (z.B. Proteine) in einer Flüssigkeit mit wesentlich kleinerer Molekülgröße gelöst sind [BIRD U. A. 1960].

Weitere Ansätze basieren teilweise auf dieser Gleichung und erlauben mittels einiger Modifikationen, auch Diffusionskoeffizienten von Molekülen vergleichbarer Größe zu berechnen. WILKE UND CHANG 1955 erweitern die Stokes-Einstein-Gleichung empirisch. Die Verwendung dieses Ansatzes ist weit verbreitet [POLING U. A. 2001]:

$$D_{12}^o = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\phi_2 \cdot \hat{M}_2)^{0,5} \cdot T}{\eta_2 \cdot V_1^{0,6}} \quad (2.27)$$

KING U. A. 1965 geben folgende Gleichung an:

$$D_{12}^o = 4,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{\eta_2} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}\right)^{1/2} \quad (2.28)$$

HAYDUK UND MINHAS 1982 empfehlen für polare und unpolare Stoffe die Gleichung:

$$D_{12}^o = 6,916 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T^{1,7}}{\eta_2^{0,8}} \cdot \frac{r_{g,2}^{0,2}}{r_{g,1}^{0,4}} \quad (2.29)$$

Bei den obigen Korrelationen handelt es sich um Zahlenwertgleichungen, so dass auf die Einheit der einzusetzenden Größen zu achten ist. Der Diffusionskoeffizient  $D_{12}^o$  wird dabei in  $\text{cm}^2/\text{s}$  berechnet,  $\phi_2$  stellt den Assoziationsfaktor (2,6 für Wasser, 1,9 für Methanol, 1,5 für Ethanol, 1,0 für nicht assoziierende Lösemittel) des Lösungsmittels dar,  $\hat{M}_2$  die molare Masse des Lösungsmittels in  $\text{g/mol}$ ,  $T$  die Temperatur in  $\text{K}$ ,  $\eta_2$  die dynamische Viskosität des Lösungsmittels in  $\text{mPa s}$  bzw.  $\text{cP}$ ,  $V_i$  das molare Volumen der Komponente  $i$  am normalen Siedepunkt in  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Delta H_i$  die Verdampfungsenthalpie der Komponente  $i$  am normalen Siedepunkt (jede konsistente Einheit) und  $r_{g,i}$  der Gyrationradius der Komponente  $i$  in  $\text{nm}$ .

KOOIJMAN 2002 stellt eine Korrektur der Stokes-Einstein Gleichung vor. Mit dieser soll eine Abweichung der Moleküle von der Kugelform sowie das Größenverhältnis von gelöstem Stoff und Lösungsmittel ausgeglichen werden:

$$D_{12}^o = 1,58 \cdot \left(1 - \left|1 - \frac{R_1/Q_1}{1,249}\right|\right) \cdot \left(1 - \left|1 - \frac{R_2/Q_2}{1,249}\right|\right)^{1/3} \cdot \left[1 + \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{1/3}\right] \cdot \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_2 \cdot r_1} \quad (2.30)$$

Hierin sind  $R_i$  und  $Q_i$  die Uniquac Molekülvolumen bzw. Oberflächenparameter. Für die Berechnung des Molekülradius  $r_1$  in  $\text{m}$  wird die Korrelation

$$r_I = 3,18 \cdot 10^{-10} \cdot R_I^{1/3} \quad (2.31)$$

empfohlen.

Andere Korrelationen finden sich bei REDDY UND DORAISWAMY 1967, TYN UND CALUS 1975A, HAYDUK UND MINHAS 1982 und SIDDIQI UND LUCAS 1986. Einige dieser Gleichungen sind für bestimmte Systeme empfohlen, wie z.B. für wässrige Lösungen. Die mittlere Abweichung von experimentellen Werten liegt bei ca. 10% [POLING U. A. 2001], allerdings können in einigen Fällen auch Fehler von bis zu 190% auftreten [KOOIJMAN 2002]. Die Gründe für ein totales Versagen einer Vorausberechnungsmethode bei bestimmten Stoffsystemen sind jedoch nicht bekannt [POLING U. A. 2001].

### 2.5.2 Diffusionskoeffizienten in konzentrierten binären Gemischen

Für eine ingenieurmäßige Betrachtung kann der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung  $D_{ij}^0$  auch für Konzentrationen von  $i$  bis zu 5 oder 10 Mol-% verwendet werden [DANNER UND DAUBERT 1983, POLING U. A. 2001]. Für konzentrierte binäre Stoffgemische gibt es wiederum eine Vielzahl an Korrelationen für die Berechnung des gegenseitigen Diffusionskoeffizienten.

Einer der einfachsten Ansätze ist dabei eine von der Konzentration linear abhängige Verknüpfung der beiden Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung:

$$D_{12} = D_{12}^0 \cdot x_2 + D_{21}^0 \cdot x_1. \quad (2.32)$$

Die Urheberschaft dieses Ansatzes ist nicht ganz zu klären. CALDWELL UND BABB 1956 empfehlen diesen Ansatz zur Berechnung des gegenseitigen Diffusionskoeffizienten in idealen Gemischen; allerdings nur als Näherung, falls keine Daten zur Viskosität vorhanden sind. Erweitert auf nicht-ideale Gemische bedeutet dies eine Beschreibung des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. DANNER UND DAUBERT 1983 geben diesen Ansatz in Kombination mit Gl. (2.22) als Standardmethode zur Berechnung des Fickschen Diffusionskoeffizienten in konzentrierten binären Gemischen an. Vereinzelt wird dieser Ansatz auch als Darken-Gleichung bezeichnet (z.B. RUTTEN 1992). Allerdings befasst sich DARKEN 1948 mit der Diffusion in Metallen und verwendet nicht die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sondern die Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D_i^*$ . Der Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist dabei nicht zwangsläufig linear [KRISHNA UND VAN BATEN 2006].

Meist wird für die Berechnung jedoch die Vignes-Gleichung [VIGNES 1966], das geometrische Mittel der beiden Randdiffusionskoeffizienten, empfohlen [TAYLOR UND KRISHNA 1993, POLING U. A. 2001]:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} \cdot (D_{21}^o)^{x_1} . \quad (2.33)$$

Einige Korrelationen greifen diese Grundgleichungen auf und erweitern diese um z.B. eine Viskositätskorrektur [HARTLEY UND CRANK 1949, LEFFLER UND CULLINAN 1970, RUTTEN 1992]. Allerdings ist dabei nicht nur die Kenntnis der Viskosität der Reinstoffe sondern auch der Gemischviskosität erforderlich. Liegen hierzu keine Daten vor, so empfiehlt sich die Anwendung der Grundgleichungen.

In der Literatur sind auch Gleichungen zur direkten Berechnung des Fickschen Diffusionskoeffizienten zu finden [KOSANOVICH UND CULLINAN 1976, DULLIEN UND ASFOUR 1985]. Alle Vorausberechnungsgleichungen für Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten können aber unter Verwendung des thermodynamischen Korrekturfaktors mit Gleichung (2.22) auch für Ficksche Diffusionskoeffizienten angewendet werden. Gruppenbeitragsmethoden [z.B. HSU U. A. 2000] kommen zur Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten ohne Kenntnis des thermodynamischen Korrekturfaktors aus. Diese Ansätze gelten als vielversprechend [POLING U. A. 2001].

### 2.5.3 Diffusionskoeffizienten in Mehrkomponentensystemen

Für die Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten in Mehrkomponentensystemen ist die Anzahl der in der Literatur veröffentlichten Ansätze sehr gering. Dabei finden sich vor allem Vorausberechnungsmethoden für Ficksche Diffusionskoeffizienten. Einige Modelle behandeln die Diffusion einer Komponente in einem ansonsten homogenen Mehrstoffgemisch und führen eine pseudo-binäre Betrachtung durch [z.B. PERKINS UND GEANKOPLIS 1969]. Die Enskog- bzw. modifizierte Enskog-Theorie [THAM UND GUBBINS 1971, VAN BEIJEREN UND ERNST 1973A, VAN BEIJEREN UND ERNST 1973B] basiert auf dem Modell starrer Kugeln. Das Konzept des Grenzvolumens [KOSANOVICH 1975, KOSANOVICH UND CULLINAN 1976] und das Modell von BANDROWSKI UND KUBACZKA 1982 verwenden den Moleküldurchmesser und thermodynamische Informationen des Stoffsystems für die Berechnung. Aufgrund von teilweise sehr speziellen Eingabedaten sind diese Ansätze aber nur schwer anwendbar und zeigen zudem meist nur unbefriedigende Ergebnisse [WILD 2003].

Die Vorausberechnung von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist in Bezug auf die Eingabeparameter wesentlich einfacher. Der physikalische Zusammenhang des Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  mit dem entsprechenden binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  wird dabei ausgenutzt. Die binäre Vignes-Gleichung (2.33) wird dazu auf ein ternäres System erweitert [WESSELINGH UND KRISHNA 1990]:

$$D_{ij} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow l})^{x_j} \cdot (D_{ij}^{x_i \rightarrow l})^{x_i} \cdot (D_{ij}^{x_k \rightarrow l})^{x_k} \quad (2.34)$$

Die ersten beiden Diffusionskoeffizienten sind die binären Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Der dritte Koeffizient ist jedoch ein ternärer Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung in Komponente  $k$ . Mehrere Autoren haben Zusammenhänge für diesen unbekannt Parameter vorgestellt. WESSELINGH UND KRISHNA 1990 schlagen "in Ermangelung etwas Besseren" das geometrische Mittel der anderen beiden Koeffizienten als Ersatz des ternären Parameters vor:

$$D_{ij} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow l})^{x_j} \cdot (D_{ij}^{x_i \rightarrow l})^{x_i} \cdot (D_{ij}^{x_j \rightarrow l} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow l})^{x_k/2} \quad (2.35)$$

Bei diesem Modell hat Komponente  $k$  keinen Einfluss auf den ternären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$ . KOOIJMAN UND TAYLOR 1991 verwenden zur Berücksichtigung der Abhängigkeit von der dritten Komponente die binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ik}$  und  $D_{jk}$  bei unendlicher Verdünnung in  $k$ :

$$D_{ij} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow l})^{x_j} \cdot (D_{ij}^{x_i \rightarrow l})^{x_i} \cdot (D_{ik}^{x_k \rightarrow l} \cdot D_{jk}^{x_k \rightarrow l})^{x_k/2} \quad (2.36)$$

RUTTEN 1992 verwendet den Ansatz von Wesselingh und Krishna und erweitert ihn mit einer Viskositätskorrektur:

$$D_{ij} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow l})^{x_j} \cdot (D_{ij}^{x_i \rightarrow l})^{x_i} \cdot \left( D_{ij}^{x_j \rightarrow l} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow l} \cdot \frac{\sqrt{\eta_i \cdot \eta_j}}{\eta_k} \right)^{x_k/2} \quad (2.37)$$

Die dynamische Viskosität hat einen wesentlichen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten und ist auch Bestandteil der Vorausberechnungsmodelle für den Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (Gleichungen (2.26) - (2.30)). Der zusätzliche Term ist daher geeignet, den Einfluss der dritten Komponente  $k$  zu erfassen.

Die vorgestellten Modelle (Gleichungen (2.35) - (2.37)) benötigen nur die Kenntnis der binären Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bzw. zusätzlich noch die dynamischen Viskositäten  $\eta_i$  der Reinstoffe (Gleichungen (2.37)). Gegenüber den Vorausberechnungsmodellen der Fickschen Diffusionskoeffizienten zeichnen sie sich außerdem durch eine höhere Genauigkeit aus, zeigen aber trotzdem teilweise große Abweichungen von experimentellen Werten [WILD 2003]. Bei bekannten thermodynamischen Informationen des Stoffsystems lassen sich die vorausberechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten mittels des Gleichungssystems (2.23) eindeutig in Ficksche Diffusionskoeffizienten umrechnen und können damit auch zu deren Vorausberechnung genutzt werden.

---

### **3 Zielsetzung dieser Arbeit**

---

Die Diffusion stellt einen allgegenwärtigen Vorgang dar, der in vielen verfahrenstechnischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt. Obwohl die ersten Untersuchungen zur Diffusion schon mehr als 150 Jahre zurückliegen, ist der derzeitige Wissensstand, gerade im Bereich der Mehrkomponentendiffusion, nicht ausreichend.

Zur Messung von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten gibt es mehrere verifizierte experimentelle Verfahren. Allen Methoden ist ein hoher Messaufwand gemein. Dies stellt den Hauptgrund für eine nur sehr kleine Datenbasis an Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten dar. Um diesem Missstand Abhilfe zu leisten, gibt es zwei Möglichkeiten. Zum Einen bietet sich die Entwicklung eines neuen Verfahrens mit deutlich reduziertem Messaufwand und erhöhter Genauigkeit an. Die Alternative besteht in der Vergrößerung der Datenbasis mittels eines konsequenten Versuchsprogramms, das mit einer bereits verifizierten Methode durchgeführt wird.

Für die Vorausberechnung von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten gibt es nur wenige Modelle. Diese weisen zudem große Abweichungen zu experimentell gemessenen Werten auf. Hauptgrund für die geringe Aktivität in diesem Forschungsgebiet ist die zu kleine Datenbasis, die in der Literatur vorzufinden ist. Diese erlaubt es nicht, in großem Umfang Modelle zur Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten aufzustellen und zu verifizieren.

Mittels eines umfangreichen Versuchsprogramms soll in dieser Arbeit eine große Anzahl experimenteller Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Durch geeignete Wahl der Stoffsysteme und der Messpunkte sollen ferner Erkenntnisse zur Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gewonnen werden. Diese neuen Erkenntnisse sollen zur Verifizierung der bestehenden Vorausberechnungsmodelle genutzt werden und zur Entwicklung eines neuen Modelles zur Berechnung von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten beitragen.



---

## 4 Versuchsmethodik

---

Es bleibt festzustellen, dass die in der Literatur veröffentlichten Experimentaldaten zur Verifizierung von Vorausberechnungsmethoden nicht ausreichen [WILD 2003]. Eine verbreiterte Datenbasis durch umfassende Messungen von Diffusionskoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich ternärer Stoffsysteme ist daher unerlässlich.

### 4.1 Diffusionskoeffizientenmessung

Die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Messmethoden sind sowohl für binäre als auch ternäre Diffusionskoeffizienten geeignet. Für die ternäre Diffusionskoeffizientenmessung eignen sich die interferometrischen Verfahren besonders gut [CUSSLER 1976].

#### 4.1.1 Holografische Laser-Interferometrie

Für die experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit wird das Verfahren der holografischen Laser-Interferometrie verwendet. Gegenüber dem klassischen Verfahren der Mach-Zehnder-Interferometrie [SVENSSON 1949] mit zwei Messzellen, einer Diffusionsmesszelle und einer Referenzzelle, bietet die Verwendung einer holografischen Platte die Möglichkeit, den Aufbau auf eine Zelle zu reduzieren und damit zu vereinfachen [PERTLER 1996, ROETZEL U. A. 1997]. Der ursprüngliche Versuchsaufbau stammt von Hampe [HAMPE U. A. 1991] und wurde von PERTLER 1996, WILD 2003 und auch in dieser Arbeit weiterentwickelt. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 4.1 gezeigt.

Die Interferometrie nutzt zwei Eigenschaften des Lichts. Trifft bei kohärentem Licht einer Wellenlänge ein Wellental auf einen Wellenberg, so löschen sich beide Wellen gegenseitig aus. Treffen z.B. zwei Wellenberge auf einander, so verstärken sie sich [VEST 1979]. So kann es zu hellen und dunklen Streifen, zu sog. Interferenzmustern kommen. Das Licht bewegt sich in unterschiedlichen Medien mit verschiedener Geschwindigkeit. Der optische Weg, den das Licht dabei zurücklegt, ist abhängig vom Brechungsindex [VEST 1979]. Hat das Medium in der Messzelle eine höhere optische Dichte als im Referenzzustand, so hat das Licht durch die Messzelle einen längeren optischen Weg. Ist der

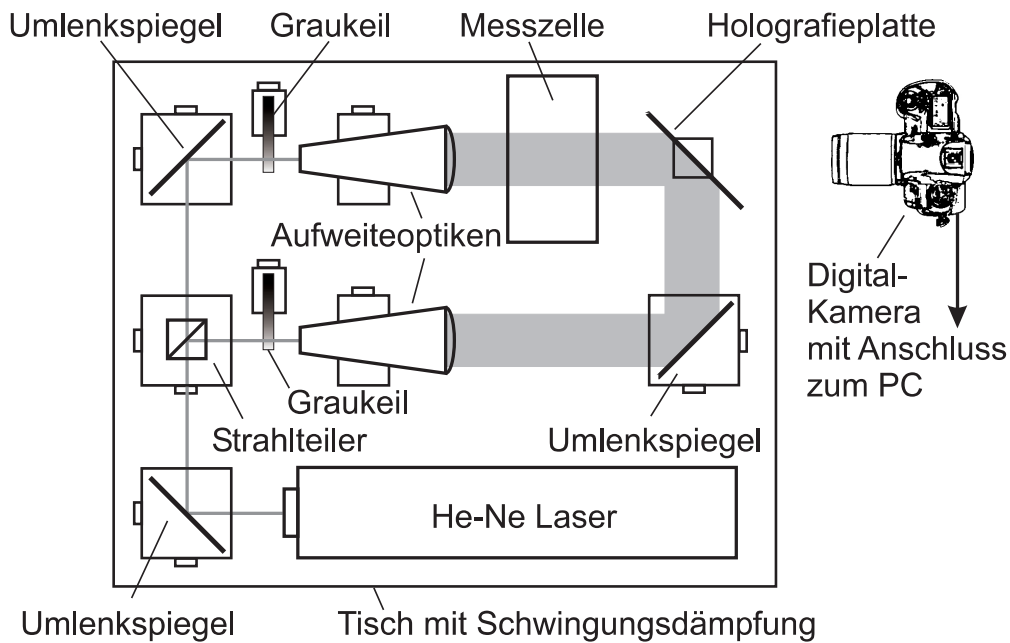


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der holografischen Laser-Interferometrie

optische Weg genau eine halbe Wellenlänge länger, so trifft nun ein Wellenberg auf ein Wellental und das Licht wird ausgelöscht. Da sich bei einem kontinuierlichen Konzentrationsprofil auch ein kontinuierliches Brechungsindexprofil einstellt, wechseln sich Zonen mit Auslöschung und Verstärkung ab und es bildet sich ein charakteristisches Streifenmuster.

Der komplette Versuchsaufbau ist auf einem schwingungsgedämpften Tisch installiert. Ausgehend vom Laser (Spectra-Physics, Modell 127, 60 mW, 632,8 nm Wellenlänge) wird der Lichtstrahl über Spiegel umgelenkt. Er trifft auf einen Strahlteiler und wird in den Mess- und Referenzstrahl geteilt. Die Intensität der Strahlen kann durch Graukeile geregelt werden, um einen optimalen Kontrast des Interferenzbildes zu erhalten. Beide Strahlen werden durch Aufweiteoptiken (Spindler&Hoyer) auf einen Durchmesser von 70 mm erweitert. Der Referenzstrahl wird an der Messzelle vorbeigeleitet und trifft auf die Holografieplatte. Der Messstrahl geht durch die Messzelle und trifft ebenfalls auf die Platte, wo er mit dem vom Referenzstrahl freigesetzten Referenzbild interferiert.

Auf der Holografieplatte wird der Referenzzustand, die Messzelle mit homogenem Brechungsindex, gespeichert. Dazu wird die Messzelle mit einem homogenen Medium gefüllt und die Platte (Agfa, 8E75 HD) kurzzeitig (120 ms) belichtet. Bei späteren Experimenten wird dieses gespeicherte Bild durch den Referenzstrahl wieder freigesetzt. Eine Überlagerung dieses Bildes mit dem Messstrahl führt zu einem Interferenzmuster. Dabei trägt nur das sich in der Messzelle befindende Medium zur Interferenz bei. Alle optischen Effekte von anderen Bestandteilen der Apparatur (z.B. Glasfenster

der Messzelle, Aufweitoptiken) sind auch im holografischen Referenzbild enthalten. Das sich ergebene Interferenzbild ist daher nur durch den Brechungsindexgradienten (und damit Konzentrationsgradienten) verursacht. Mittels einer computergesteuerten Digitalkamera (Kodak DCS760) werden die Interferenzbilder in festen Intervallen fotografiert und auf dem Computer gespeichert.

#### 4.1.2 Flow-Junction-Zelle

Im Versuch werden zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration (die Differenz der Massenanteile einer Komponente soll nicht größer als 5% sein:  $\Delta x_g < 0,05$ ) in Kontakt gebracht. Der Konzentrationsausgleich soll rein diffusiv erfolgen, Konvektionen sind daher unerwünscht. Bei der Messzelle des Versuchsaufbaus wird daher die Flowing-Junction-Technik verwendet, da diese für die Ausbildung einer besonders scharfen Trennfläche gut geeignet ist [DUNLOP U. A. 1972]. Eine schematische Skizze der Zelle ist in Abb. 4.2 dargestellt. Der gesamte Aufbau der Messzelle ist thermostatiert (Lauda RCS20). An der Messzelle ist ein Temperaturfühler (PT100-Sensor) angebracht, dieser wird für die Regelung der Wasserbadtemperatur verwendet. Zu Beginn werden in die Behälter die Versuchslösungen eingefüllt. Die spezifisch schwerere Lösung kommt dabei in den linken Behälter. Nach Erreichen einer konstanten Temperatur wird die nun erst die untere Hälfte der Messzelle (Höhe 60 mm, Breite 4 mm, Tiefe 30 mm) durch die Lösung aus dem linken Behälter gefüllt. Die Ventile an der Seite der Zelle sind geöffnet und ermöglichen dadurch ein Abfließen der Flüssigkeit durch die seitlichen Ablaufschlitze (Höhe 0,12 mm). Anschließend wird auch der obere Teil der Zelle durch Flüssigkeit aus dem rechten Behälter gefüllt. Durch die Ventile an den Vorratsbehältern werden die Flüssigkeitsströme nun so geregelt, dass beide Lösungen gleichmäßig in der Mitte der Messzelle abfließen. So wird ein Vermischen der beiden Lösungen in der Zelle verhindert und es stellt sich eine scharfe Trennfläche in der Mitte der Messzelle ein. Ist dieser Zustand erreicht, so werden alle Ventile der Apparatur geschlossen und der Versuch startet.

#### 4.1.3 Versuchsanalyse

In Abb. 4.3 ist der zeitliche Verlauf des typischen Interferenzmusters eines Versuchs zu sehen. Vertikale Streifen kennzeichnen Bereiche homogenen Brechungsindex und damit einer konstanten Zusammensetzung. Horizontal geneigte Streifen zeigen einen Gradienten im Brechungsindex und lassen so den Bereich, in dem der diffusive Ausgleich erfolgt, erkennen. Die Anzahl der horizontalen Streifen ist dabei abhängig vom Unterschied der Brechzahlen der beiden Ausgangslösungen, der Abstand zwischen zwei Streifen kann einer Brechzahldifferenz zugeordnet werden:

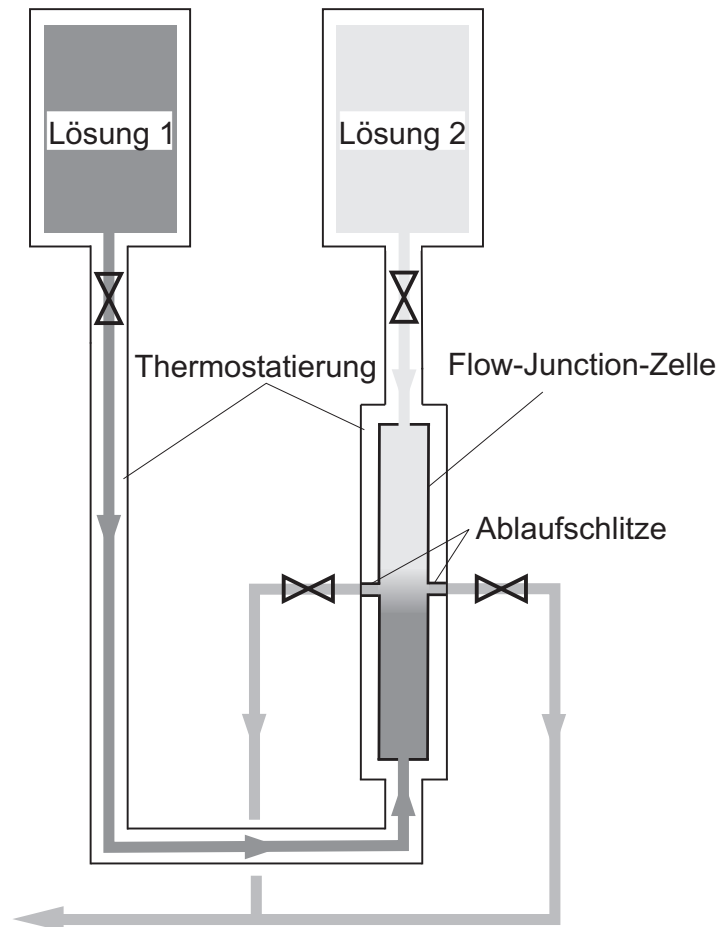


Abbildung 4.2: Flowing-Junction-Zelle

$$\Delta n = \frac{\lambda}{l}. \quad (4.1)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  des Lasers beträgt 632,8 nm, die durchstrahlte Messstrecke  $l$  in der Messzelle ist 30 mm.

Zu Beginn sind im oberen und unteren Teil der Zelle nur vertikale Streifen zu sehen. In diesen Bereichen sind noch homogene Lösungen. In der Mitte ist die scharfe Trennfläche mit dem Konzentrationssprung erkennbar. Mit der Zeit wird dieser starke Gradient durch die Diffusion abgeschwächt. Der Bereich mit horizontalen Streifen weitet sich, der Abstand zwischen den horizontalen Streifen wird dabei immer größer. Durch den schwächeren Konzentrationsgradienten verlangsamt sich dieser Ausgleich nach und nach.

Die Digitalfotos werden mit der Software Optimas (AES, Adept Electronic Solutions) analysiert. Anhand einer Referenzgerade werden die Koordinaten der schwarzen Streifen markiert (siehe Abb. 4.4) und in einer Textdatei ausgegeben. Die Erkennung erfolgt

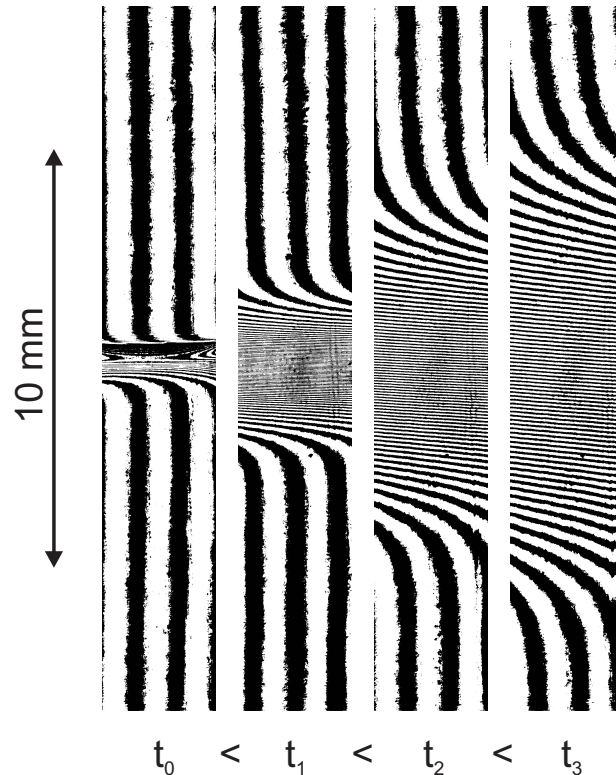


Abbildung 4.3: Typisches Streifenmuster eines Diffusionsversuchs

dabei automatisch anhand der Helligkeit der Pixel. Der Vergrößerungsfaktor der Kamera wird anhand des Fotos einer Maßkala ermittelt und für die Umrechnung der Streifenkoordinaten verwendet. Für die Analyse wird kein fester Punkt in der Zelle benötigt, die Streifen werden paarweise betrachtet ( $j=0$  und  $j=J$ ,  $j=1$  und  $j=J-1$ , etc.).

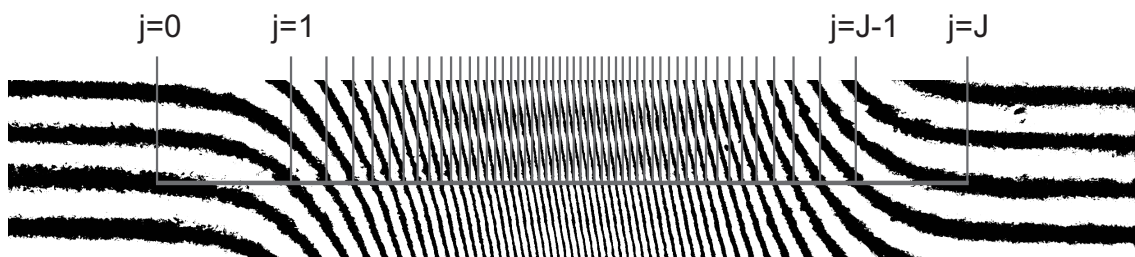


Abbildung 4.4: Auswertung des Streifenmusters

Der Vorgang in der Messzelle kann als instationäre eindimensionale Diffusion in einem halbumendlichen Raum beschrieben werden. Der Bereich des Konzentrationsausgleichs hat seinen Ausgangspunkt in der Mitte der Zelle ( $z = 0$ ) und breitet sich nach oben und unten aus. Grundlage für die Auswertung ist das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \cdot \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2}. \quad (4.2)$$

Die Anfangsbedingungen für die Komponenten  $i = 1, 2$  lauten

$$c_i = \bar{c}_i + \frac{\Delta c_i}{2} \quad \text{für } z > 0, t = 0 \quad \text{und} \quad (4.3)$$

$$c_i = \bar{c}_i - \frac{\Delta c_i}{2} \quad \text{für } z < 0, t = 0, \quad (4.4)$$

während die Randbedingungen wie folgt dargestellt werden:

$$c_i \rightarrow \bar{c}_i + \frac{\Delta c_i}{2} \quad \text{für } z \rightarrow \infty, t > 0 \quad \text{und} \quad (4.5)$$

$$c_i \rightarrow \bar{c}_i - \frac{\Delta c_i}{2} \quad \text{für } z \rightarrow -\infty, t > 0. \quad (4.6)$$

Die konstante mittlere Konzentration der beiden Ausgangskonzentrationen  $\bar{c}_i$  ist dabei

$$\bar{c}_i = \frac{c_{i,o} + c_{i,u}}{2}, \quad (4.7)$$

während  $\Delta c_i$  die Konzentrationsdifferenz der Komponente  $i$  über die Trennfläche ist:

$$\Delta c_i = c_{i,u} - c_{i,o}. \quad (4.8)$$

Für dieses Differentialgleichungssystem gibt es zwei Lösungswege. Die Entwicklung von trigonometrischen Reihen zeigt eine gute Konvergenz für sehr lange Zeiten. Die Lösung über eine Summe von Fehlerfunktionen ist für das frühe Stadium der Diffusion mit steilen Konzentrationsgradienten geeignet [CRANK 1975]. Zur Vereinfachung wird die Boltzmann-Transformation angewendet [BOLTZMANN 1894]:

$$y = \frac{z}{2\sqrt{t}}. \quad (4.9)$$

Durch die Einführung der zeitnormierten Ortsvariable  $y$  kann das Gleichungssystem (4.2) in ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung überführt und gelöst werden:

$$c_i = \bar{c}_i + \sum_{j=1}^{n-1} K_{ij} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_j} \cdot y). \quad (4.10)$$

Für ein ternäres System ergeben sich die Konzentrationsverläufe wie folgend:

$$c_1 = \bar{c}_1 + K_{11} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_1} \cdot y) + K_{12} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_2} \cdot y) \quad \text{und} \quad (4.11)$$

$$c_2 = \bar{c}_2 + K_{21} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_1} \cdot y) + K_{22} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_2} \cdot y). \quad (4.12)$$

Die Parameter  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  berechnen sich aus den Diffusionskoeffizienten:

$$\sigma_1 = \frac{l}{2 \cdot |D|} \cdot (D_{11} + D_{22} + \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4 \cdot D_{12} \cdot D_{21}}) \quad \text{und} \quad (4.13)$$

$$\sigma_2 = \frac{l}{2 \cdot |D|} \cdot (D_{11} + D_{22} - \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4 \cdot D_{12} \cdot D_{21}}). \quad (4.14)$$

Die Determinante der Diffusionsmatrix  $|D|$  ist dabei:

$$|D| = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} = D_{11} \cdot D_{22} - D_{12} \cdot D_{21}. \quad (4.15)$$

Die K-Koeffizienten sind zusätzlich von der Konzentrationsdifferenz abhängig:

$$K_{11} = \frac{\left(\sigma_1 - \frac{D_{11}}{|D|}\right) \cdot \Delta c_1 - \frac{D_{12}}{|D|} \cdot \Delta c_2}{2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)}, \quad (4.16)$$

$$K_{12} = \frac{\left(\sigma_2 - \frac{D_{11}}{|D|}\right) \cdot \Delta c_1 - \frac{D_{12}}{|D|} \cdot \Delta c_2}{2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)}, \quad (4.17)$$

$$K_{21} = \frac{\left(\sigma_1 - \frac{D_{22}}{|D|}\right) \cdot \Delta c_2 - \frac{D_{21}}{|D|} \cdot \Delta c_1}{2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \quad \text{und} \quad (4.18)$$

$$K_{22} = \frac{\left(\sigma_2 - \frac{D_{22}}{|D|}\right) \cdot \Delta c_2 - \frac{D_{21}}{|D|} \cdot \Delta c_1}{2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)}. \quad (4.19)$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich das Konzentrationsprofil in der Messzelle in Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und der Konzentrationsdifferenz der Ausgangslösungen berechnen. Bei der Auswertung eines Versuchs gibt es aber noch zwei Probleme. Erstens lassen sich die Diffusionskoeffizienten nicht explizit aus einem Konzentrationsprofil bestimmen und zweitens liefert die Interferometrie nur Daten über den Brechungsindexverlauf. Für die Versuchsauswertung wird daher der Brechungsindex mit einer nach dem ersten Glied abgebrochenen Taylorreihenentwicklung in Relation zur Konzentration gesetzt [FUJITA UND GOSTING 1956]. Eine Software passt dazu Profile, die aus vorausberechneten Diffusionskoeffizienten errechnet werden, an die experimentellen Daten an. Aus dem ermittelten Diffusionskoeffizientensatz, den anfänglichen Konzentrationsdifferenzen und den mit der Gesamtstreifenzahl berechneten Brechungsindexinkrementen werden die Koordinaten des Streifenmusters berechnet und mit den Daten der einzelnen Versuche verglichen, um das Ergebnis zu verifizieren. Dieses Programm wurde von PERTLER 1996 aufbauend auf den Publikationen von Miller [MILLER 1981, MILLER 1988] erstellt. Für eine genauere Beschreibung der Berechnungen und der Software wird auf die Arbeit von PERTLER 1996 verwiesen.

Aus den gemessenen Fickschen Diffusionskoeffizienten können Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Hierfür wird der thermodynamische Korrekturfaktor  $\Gamma_{ij}$  benötigt. Im binären Fall ist die Umrechnung eindeutig (vgl. Gl. (2.22)). Für die ternäre Umrechnung wird eine Kleinstfehlerquadratanpassung durchgeführt um die Diffusionskoeffizienten mittels des Gleichungssystems Gl. (2.23) berechnen zu können.

## 4.2 Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung

Für die Ermittlung von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten sind auch thermodynamische Informationen über das Stoffsystem nötig, die nicht aus den Diffusionsexperimenten gewonnen werden können. Um die Datensätze, die aus der Literatur [z.B. GMEHLING UND ONKEN 1977] bekannt sind, zu ergänzen, werden Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen durchgeführt.

### 4.2.1 Versuchsapparatur

Die isobaren Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsexperimente werden in einer Fischer-Gleichgewichtsapparatur (Fischer Technology, Bonn) im Labormaßstab ausgeführt. Die Apparatur ist in Abb. 4.5 schematisch dargestellt. Ein Flüssigkeitsgemisch (60 ml) wird teilweise verdampft, der aufsteigende Dampf wird vollständig kondensiert. Sowohl aus der flüssigen Phase als auch aus der kondensierten Dampfphase werden flüssige Proben



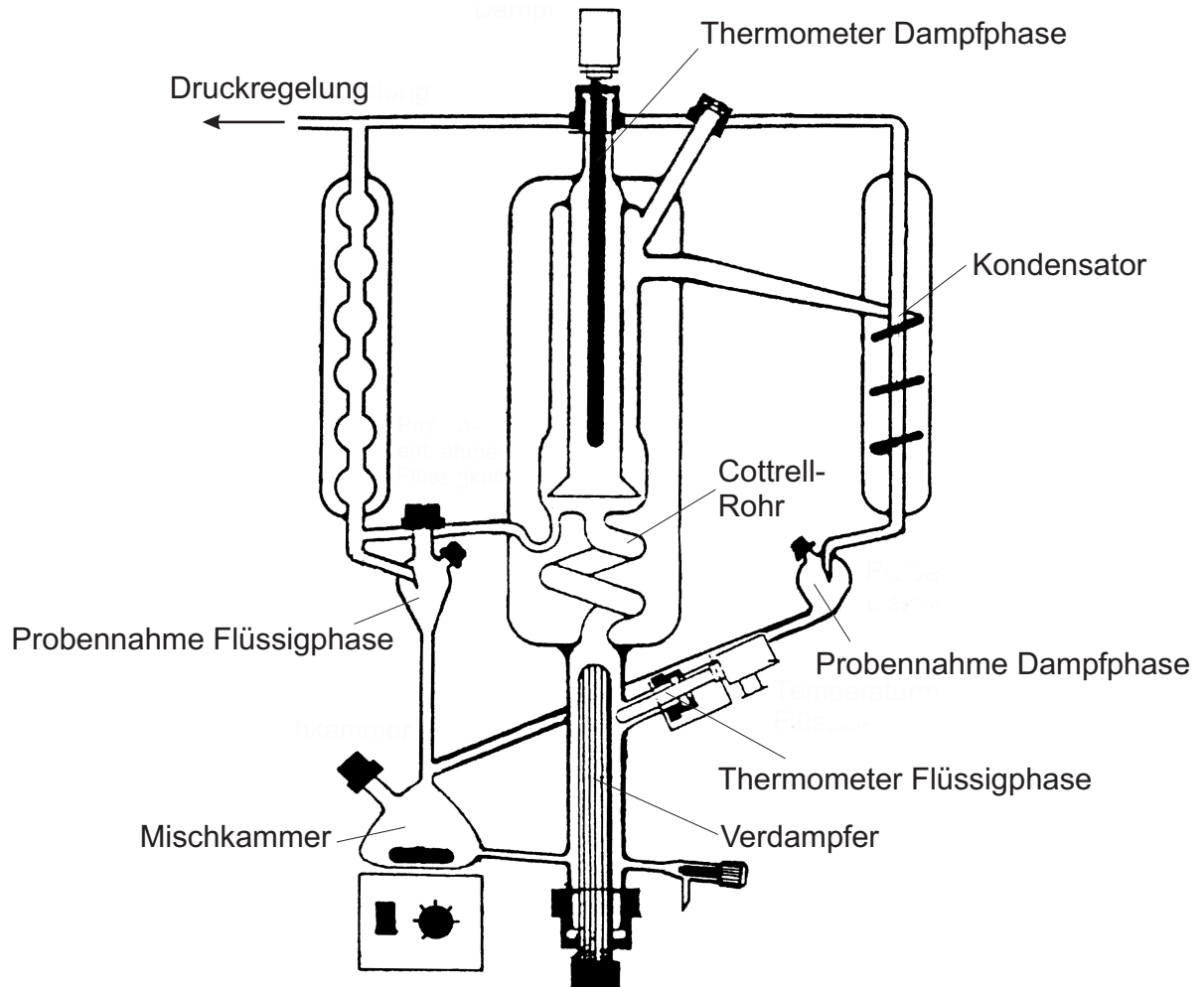


Abbildung 4.5: Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur (Fischer Technology, Bonn)

genommen. Zwei Thermometer messen die Temperaturen der flüssigen und der dampfförmigen Phase. Der Druck wird mittels einer Regelung durch einen Stickstoffanschluss konstant bei 101,3 kPa gehalten.

Am Verdampfer wird die Flüssigkeit in der isolierten Glasapparatur teilweise verdampft. Der aufsteigende Dampf reißt Flüssigkeit mit nach oben, ein Zweiphasengemisch tritt dadurch in das Cottrell-Rohr ein. Dieses gewährleistet einen innigen Kontakt, Gas und Flüssigkeit stehen daher am Austritt des Cottrell-Rohres im thermodynamischen Gleichgewicht. Dort werden die Phasen von einander getrennt. Der Dampf steigt weiter nach oben, während die Flüssigkeit nach links durch ein U-Rohr mit Probennahmemöglichkeit wieder in die Mischkammer läuft. Das Gas gelangt in den Kondensator, in dem die komplette Gasphase kondensiert wird. Von dort läuft die nun kondensierte Gasphase zurück in die Mischkammer. Auch hier ist ein U-Rohr angebracht, an dem

eine Probe genommen werden kann. Die Probennahme erfolgt gleichzeitig nach der Gleichgewichtseinstellung. Diese ist durch gleiche Temperatur der Gas- und Flüssigphase erkennbar.

### 4.2.2 Versuchsauswertung

Die genommenen Flüssigkeitsproben werden mit einem Refraktometer (Mettler-Toldeo RE 40) bzw. einem Gaschromatographen (HP-Agilent 6980, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) analysiert. Bei Stoffgemischen mit hohem Gradienten und stetigem Verlauf des Brechungsindex im gesamten Konzentrationsbereich wird die Analyse anhand einer vorher angefertigten Kalibrierkurve mit dem Refraktometer durchgeführt. Ist dies aufgrund eines ungünstigen Brechzahlverlaufs nicht möglich, so wird die Probe mit dem Gaschromatographen untersucht. Aus den gewonnenen Informationen über Molanteile der einzelnen Substanzen und der Temperatur werden mit Hilfe der Software ChemCad<sup>®</sup> (Chemstations) die Parameter verschiedener  $G^E$ -Modelle angepasst. Für diese Arbeit werden die Modelle Wilson, NRTL und Uniquac verwendet.

## 4.3 Untersuchte Stoffsysteme

In der Literatur finden sich nur wenige experimentell ermittelte Datensätze für Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten. Die meisten Untersuchungen befassen sich dabei auch nur mit wenigen Messpunkten in relativ engen Konzentrationsbereichen [WILD 2003]. Für die Evaluierung von Vorausberechnungsmodellen ist jedoch der Verlauf der Diffusionskoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich wichtig. Um diesem Ziel zu genügen, werden in dieser Arbeit vier ternäre sowie deren binäre Stoffsysteme im gesamten Konzentrationsbereich untersucht.

### 4.3.1 Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

Das Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol (MBP) setzt sich aus drei primären, einwertigen unverzweigten Alkoholen zusammen. Da alle Stoffe einer homologen Reihe entstammen, sollten keine starken nicht-idealen thermodynamischen Effekte auftreten. Die Dichten der Stoffe sind relativ ähnlich, allerdings ist die Differenz der Brechzahlen der Reinstoffe jeweils groß genug für die interferometrischen Versuche. Neben ternären Versuchspunkten im gesamten Konzentrationsbereich werden auch die Diffusionskoeffizienten der binären Untersysteme vermessen (siehe Abb. 4.6).

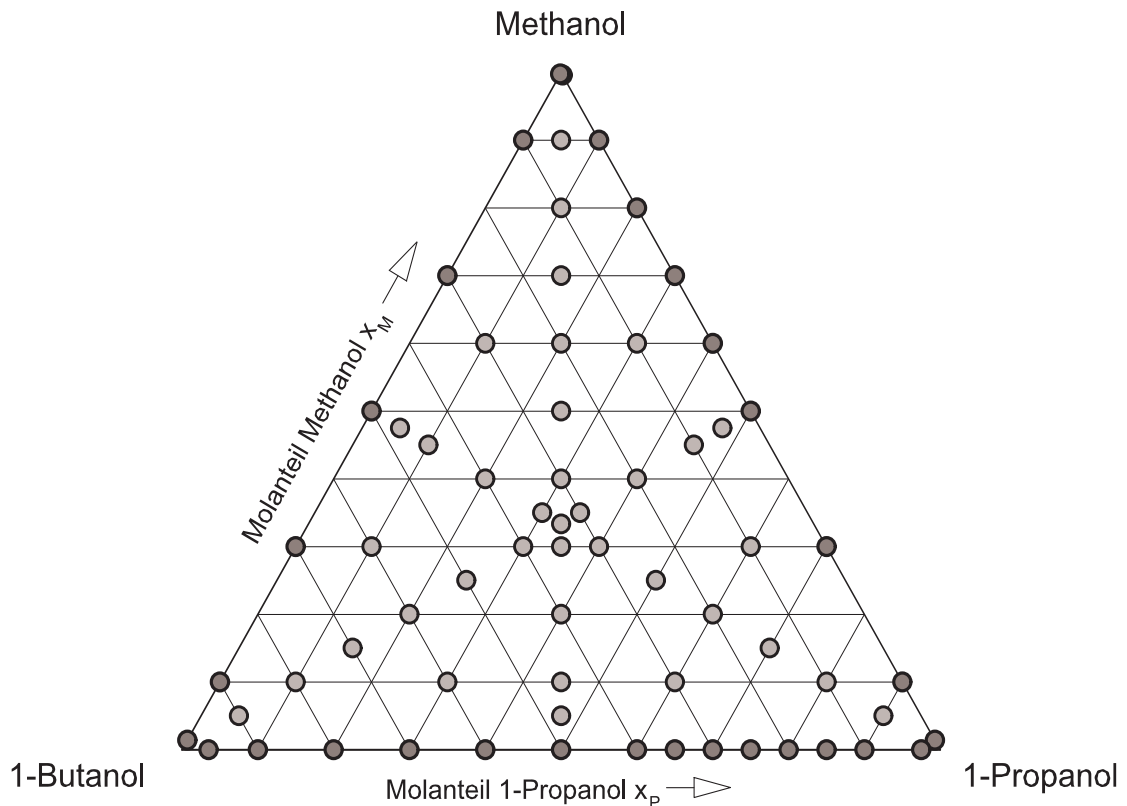


Abbildung 4.6: Versuchspunkte im Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol (MBP)

### 4.3.2 Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

Im Vergleich zum Stoffsystem MBP ersetzt im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol (ABP) Aceton das Methanol. Bei den ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten kann so der Einfluss der dritten Komponente auf den ternären Diffusionskoeffizienten von 1-Propanol und 1-Butanol betrachtet werden. Die Messpunkte sind über den gesamten Konzentrationsbereich verteilt, auch die beiden neuen binären Stoffsysteme werden untersucht (siehe Abb. 4.7). Auch in diesem Stoffsystem sind aufgrund der chemischen Ähnlichkeit keine großen thermodynamischen Nicht-Idealitäten zu erwarten.

### 4.3.3 Aceton - Wasser - 1-Propanol

Die Substitution von 1-Butanol mit Wasser im Stoffsystem ABP ergibt das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol (AWP). Wasser verhält sich zu den anderen beiden Substanzen stark nicht-ideal und bildet mit 1-Propanol ein Azeotrop. Allerdings sind alle Substanzen vollständig mischbar. Die Verteilung der ternären Versuchspunkte (siehe Abb. 4.8) erfolgt analog zum System ABP. Unstetigkeiten im Brechzahlverlauf erschweren teilweise die Auswahl der Versuchslösungskonzentrationen. Die Messung des binären Diffusionskoeffizienten von Wasser und 1-Propanol bei sehr hohen Propanol-

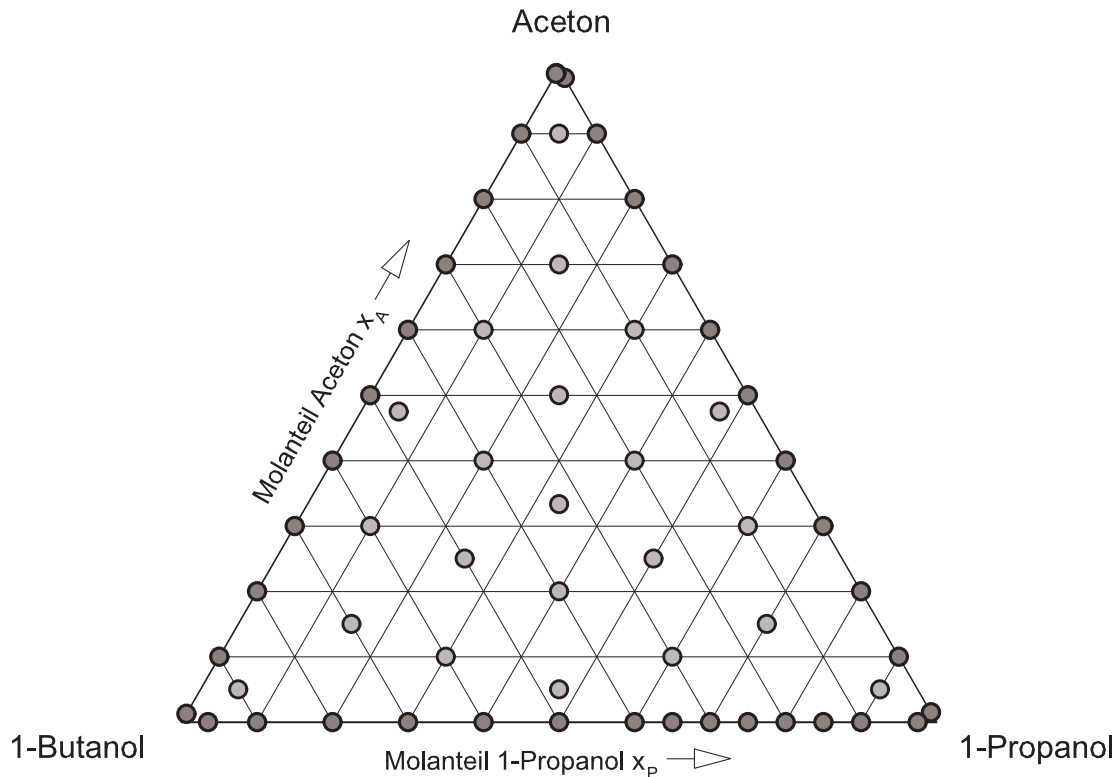


Abbildung 4.7: Versuchspunkte im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol (ABP)

konzentrationen ist deshalb interferometrisch nicht möglich. Da wieder nur eine Substanz ersetzt wird, kann der ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient von Aceton und 1-Propanol in den Systemen ABP und AWP verglichen werden.

#### 4.3.4 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

Mit 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan (PCH) wird ein Stoffsystem untersucht, für das isotherme ternäre Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten bei 25°C vorliegen [GMEHLING UND ONKEN 1977]. Zudem gibt es auch Vergleichsdaten für Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten in einem kleinen Konzentrationsbereich [KÄSHAMMER U. A. 1994]. Thermodynamische Korrekturfaktoren, die auf isothermen ternären Messungen des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts beruhen, werden für die Ermittlung der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten als vorteilhaft angesehen [WILD 2003]. Dieses Stoffsystem bietet die Voraussetzungen, diese These zu überprüfen. Auch in diesem Stoffsystem werden 22 ternäre Versuchspunkte im gesamten Konzentrationsbereich vermessen (siehe Abb. 4.9). Die Ermittlung des binären Diffusionskoeffizienten von n-Heptan und 1-Propanol ist nicht möglich, da die Differenz der Brechzahlen beider Reinstoffe zu gering ist.

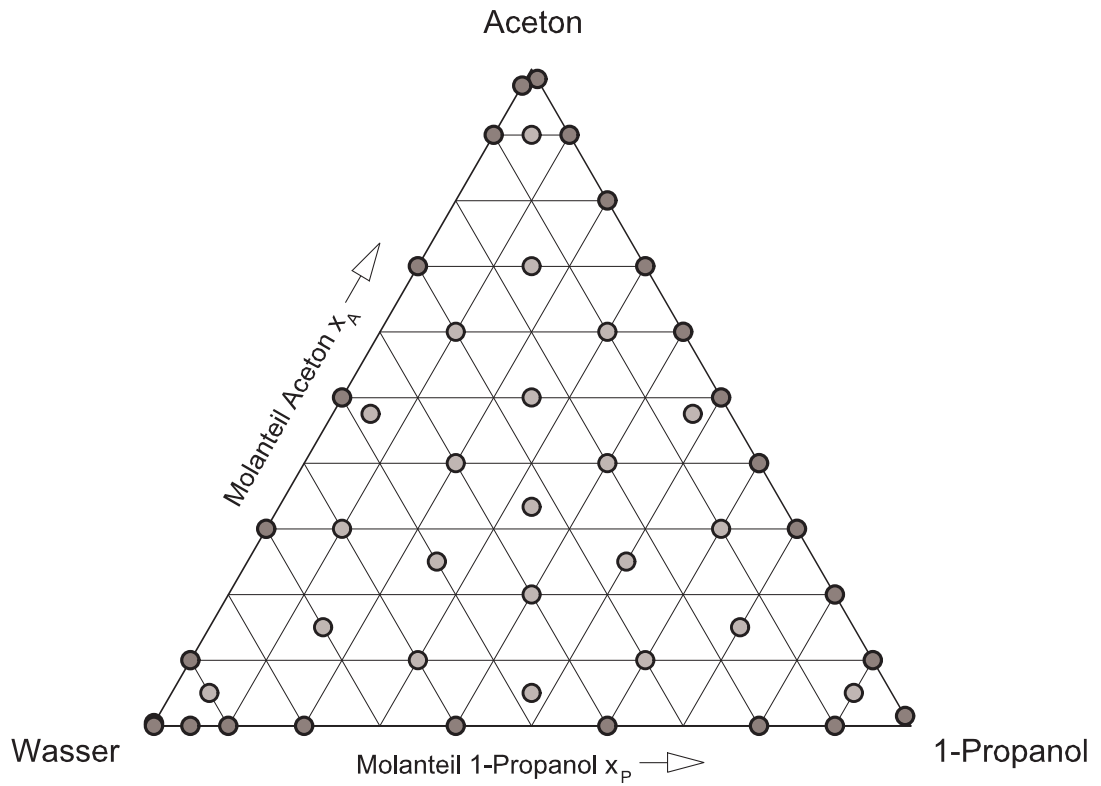


Abbildung 4.8: Versuchspunkte im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol (AWP)

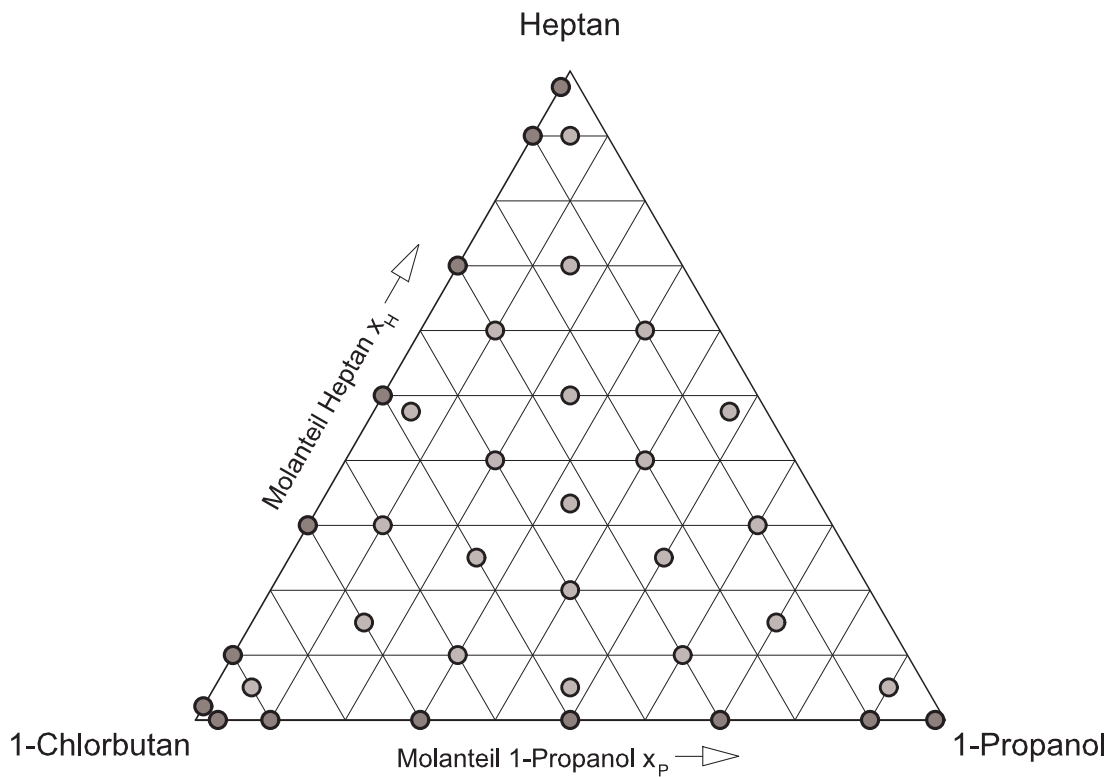


Abbildung 4.9: Versuchspunkte im Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan (PCH)

---

## 5 Diffusion in binären Stoffsystemen

---

In diesem Kapitel werden die experimentell gemessenen binären Diffusionskoeffizienten präsentiert. Aus den Versuchen der holografischen Laser-Interferometrie können mittels der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Auswertung Ficksche Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Mit Kenntnis der Thermodynamik des Stoffsystems lassen sich diese in Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten umrechnen. Für die binären Untersysteme der untersuchten ternären Stoffsysteme werden jeweils die Fickschen und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich gezeigt. Die Werte der Diffusionskoeffizienten und der Thermodynamikparameter können dem Anhang entnommen werden.

### 5.1 Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan

Aus dem Fickschen Diffusionskoeffizienten kann mittels der simplen Beziehung in Gleichung (2.22) der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient berechnet werden. Der hierfür notwendige thermodynamische Korrekturfaktor kann auf mehrere Arten berechnet werden [WILD 2003]. In dieser Arbeit werden zur Berechnung der binären thermodynamischen Korrekturfaktoren die Gleichungen verwendet, die TAYLOR UND KOOLJMAN 1991 angegeben. Dabei werden die Modelle für den Realanteil der molaren freien Enthalpie  $G^E$  von Wilson, NRTL und Uniquac verwendet. Die nötigen Parameter für die Stoffsysteme werden entweder durch Anpassung an eigene Messungen des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts gewonnen oder der Literatur (GMEHLING UND ONKEN 1977) entnommen. Die Verwendung dieser Modelle kann jedoch als problematisch angesehen werden [WILD 2003]. Schließlich sind diese für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten zur Beschreibung des Phasengleichgewichts entwickelt worden. Die Parameter werden dazu an Messungen des Phasengleichgewichts angepasst. Maßgeblich ist dabei die erste Ableitung des Realanteils der molaren freien Enthalpie  $G^E$ . Für die Beschreibung der Diffusion mittels des thermodynamischen Korrekturfaktors wird die zweite Ableitung verwendet. Es stellt sich somit die Frage, ob die Genauigkeit der zweiten Ableitung für die Beschreibung der Diffusion mit dem Maxwell-Stefan Modell ausreichend ist. Außerdem ist die Zahl der Anpassungsparameter beschränkt. Fraglich ist hierbei, ob

z.B. zwei Wilson-Parameter den tatsächlichen Verlauf des Realanteils der molaren freien Enthalpie,  $G^E$ , korrekt wiedergeben können. Mehr Anpassungsparameter in den  $G^E$ -Modellen erfordern aber eine sehr hohe Genauigkeit der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen und außerdem ausreichend viele Datenpunkte. Die Datensätze, die in der Literatur zu finden sind, erfüllen diese Voraussetzungen meist jedoch nicht [POLING U. A. 2001].

### 5.1.1 Einfluss der $G^E$ -Modelle

Üblicherweise werden die Parameter der verschiedenen  $G^E$ -Modelle durch Anpassung an Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten gewonnen. Je nach Wahl des Modells ergeben sich leicht unterschiedliche Werte des Aktivitätskoeffizienten (siehe Abb. 5.1). Damit können die experimentellen Messpunkte mit unterschiedlicher Genauigkeit nachgerechnet werden. Die Unterschiede in der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten schlagen sich auch auf die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors nieder (siehe Abb. 5.2), der mathematisch die Ableitung des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten darstellt. Abhängig von der Wahl des Modells für den Realanteil der molaren freien Enthalpie  $G^E$  ergeben sich voneinander abweichende Verläufe für den thermodynamischen Korrekturfaktor. In einigen Stoffsystemen können diese Verläufe abhängig vom ge-

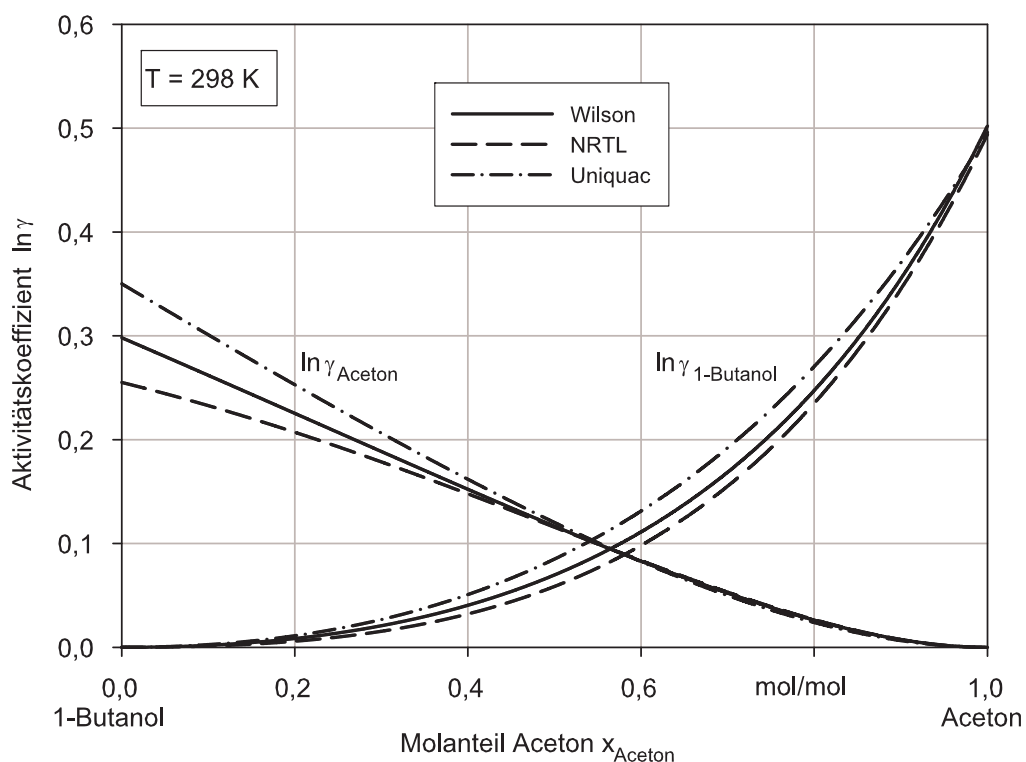


Abbildung 5.1: Aktivitätskoeffizienten von Aceton und 1-Butanol bei  $T=298\text{ K}$ ; Anpassung an eigene isobare Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen mit verschiedenen Modellen

wählten  $G^E$ -Modell sowohl quantitativ als auch qualitativ stark variieren [TAYLOR UND KOOIJMAN 1991, WILD 2003]. Bei der Umrechnung des Fickschen Diffusionskoeffizienten ergeben sich somit auch unterschiedliche Werte für den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Eine generelle Empfehlung eines bestimmten  $G^E$ -Modells für die Anwendung des Maxwell-Stefan Modells gibt es jedoch nicht [WILD 2003].

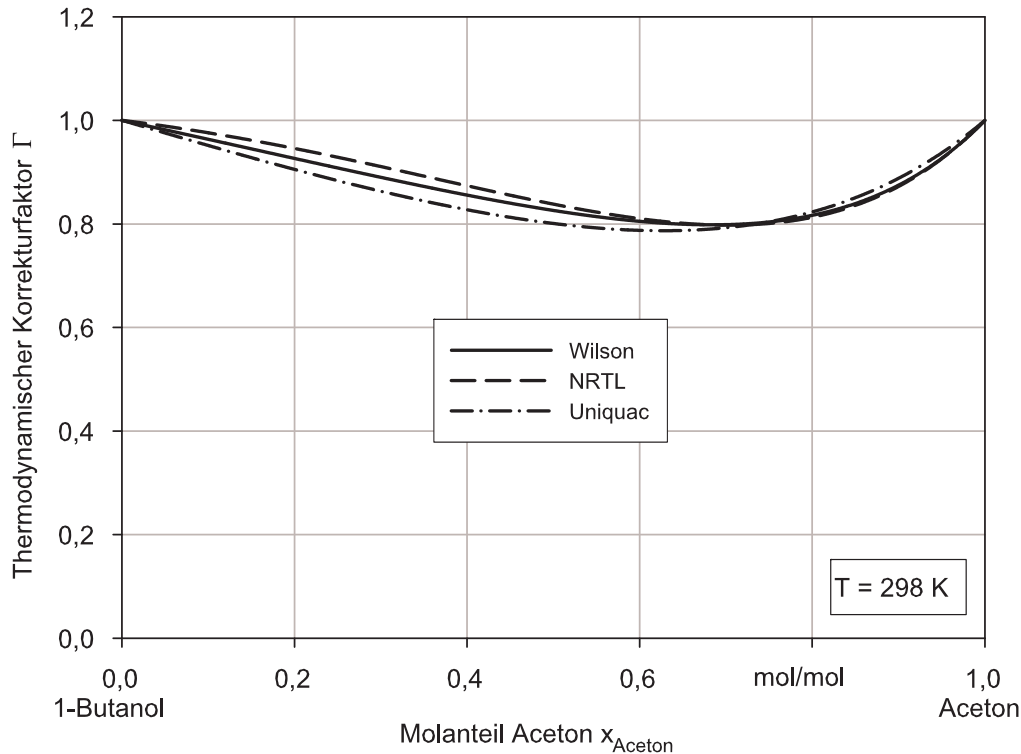


Abbildung 5.2: Thermodynamischer Korrekturfaktor von Aceton und 1-Butanol bei  $T=298\text{ K}$ ; Anpassung an eigene isobare Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen mit verschiedenen Modellen

### 5.1.2 Einfluss der Gleichgewichtsdatenmessung

Für die Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Messungen erfolgen in der Regel bei konstanter Temperatur oder bei konstantem Druck [STICHLMAIR UND FAIR 1998]. Für die Beschreibung der Diffusion mit dem Maxwell-Stefan Modell wird die Verwendung von Parametern empfohlen, die an isotherme Gleichgewichtsmessungen mit dem gleichen Temperaturniveau wie das der Diffusionskoeffizientenmessung angepasst sind [WILD 2003]. In Abb. 5.3 sind Verläufe des thermodynamischen Korrekturfaktors gezeigt, die aus Datensätzen mit verschiedenen Messmethoden des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts resultieren. Deutliche Unterschiede sind hierbei sichtbar, diese lassen sich aber nicht unbedingt auf die Messmethode zurückführen. Auch bei gleicher Messmethode können durch unterschiedliche Wahl der Versuchspunkte oder durch Messungenauigkeiten voneinander ab-



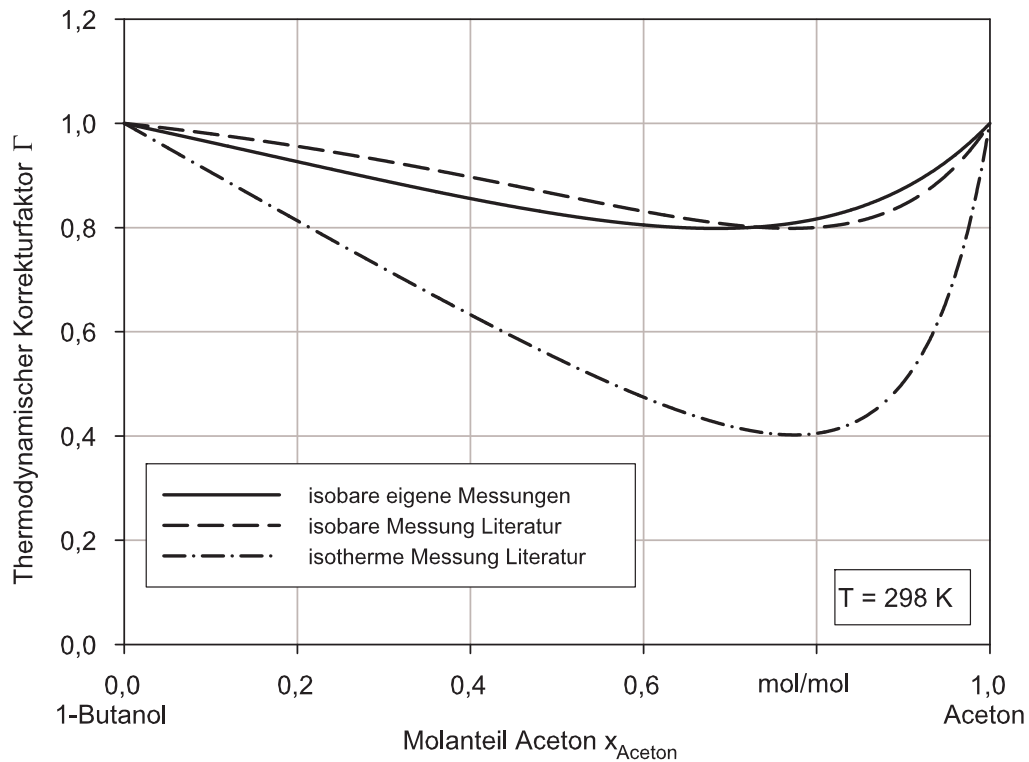


Abbildung 5.3: Thermodynamischer Korrekturfaktor von Aceton und 1-Butanol bei  $T=298\text{ K}$ ; Anpassung mit Wilson an verschiedene Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten

weichende Verläufe des Realanteils der molaren freien Enthalpie  $G^E$  erhalten werden. Unabhängig von der Messmethode sollte daher bei jeglicher Verwendung eines Parametersatzes das Ergebnis auf Plausibilität überprüft werden. Die Genauigkeit ist immer abhängig von der Güte der ursprünglichen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung. Stehen für ein Stoffsystem verschiedene Datensätze zur Verfügung, so sollte auch dies bei der Auswahl in Betracht gezogen werden.

## 5.2 Ergebnisse der untersuchten binären Systeme

Zu den vier in Abschnitt 4.3 vorgestellten ternären Stoffsystem werden die Diffusionskoeffizienten der zugehörigen binären Untersysteme gezeigt. In jedem binären System werden mehrere Messungen bei unterschiedlicher Konzentration durchgeführt. Die Messpunkte haben in der Regel einen Abstand von zehn oder zwanzig Molprozent. Besonders interessant sind die Randdiffusionskoeffizienten. Experimente bei unendlicher Verdünnung sind jedoch nicht möglich. Daher wird hierfür die Konzentration gewählt, mit der bei der Versuchsanordnung gerade noch ein Versuch durchführbar ist. Die Konzentrationen der äußersten Punkte unterscheiden sich daher von Stoffsystem zu Stoffsystem, da hierbei der Brechungsindexverlauf entscheidend ist. Haben die Komponenten einen großen Unterschied in der Brechzahl, so ist ein Versuch ganz nah am Rand möglich.

Der Ficksche Diffusionskoeffizient ist im Allgemeinen von der Konzentration abhängig. Der Diffusionskoeffizient wird dabei aber von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst, so dass sich auch die Form der Verläufe von Stoffsystem zu Stoffsystem unterscheidet. Beim Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten wird generell eine geringere Konzentrationsabhängigkeit erwartet. In der Regel sollten sich hier monotone Verläufe zwischen den Randdiffusionskoeffizienten ergeben. Anzumerken ist dabei, dass die dargestellten Punkte des Fickschen Diffusionskoeffizienten direkt gemessen werden, der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient aber auf einer Umrechnung mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor beruht. Die strichpunktierte Linie des Fickschen Diffusionskoeffizienten stellt eine Regression der experimentellen Werte dar. Die gestrichelte Linie des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten gibt eine Umrechnung der Regression des Fickschen Diffusionskoeffizienten wieder. Die Punkte des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten sind die direkten Umrechnungen der experimentell gemessenen Fickschen Koeffizienten.

Ein Fehler in der thermodynamischen Beschreibung des Stoffsystems kann sich dadurch auch auf den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten auswirken. Somit ist es bei einem ungenauen thermodynamischen Korrekturfaktor möglich, dass z.B. entgegen der Theorie der Ficksche Diffusionskoeffizient eine geringere Konzentrationsabhängigkeit als der Maxwell-Stefan aufweist.

Die gemessenen Werte und verwendeten  $G^E$ -Modellparameter finden sich im Anhang (siehe Abschnitt 9.2 und Abschnitt 9.3) dieser Arbeit.

### 5.2.1 Binärsysteme von Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

Beim Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol (MBP) handelt es sich um drei einwertige Alkohole. Dies lässt auf ein relativ ideales Stoffsystem schließen. Da in diesem Fall der thermodynamische Korrekturfaktor nur wenig vom Wert 1 abweicht, haben Fickscher und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient einen sehr ähnlichen Verlauf. Wird für den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient eine klar beschreibbare Konzentrationsabhängigkeit erwartet, so muss diese auch beim Fickschen Diffusionskoeffizienten ersichtlich sein.

#### Stoffsystem Methanol - 1-Butanol

Das Untersystem Methanol - 1-Butanol (siehe Abb. 5.4) zeigt eine geringe Abweichung vom idealen Verhalten. Im Bereich hoher Methanolkonzentration nehmen Fickscher und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient durchaus unterschiedliche Werte an. Der thermodynamische Korrekturfaktor weicht also in diesem Bereich von 1 ab. Trotzdem

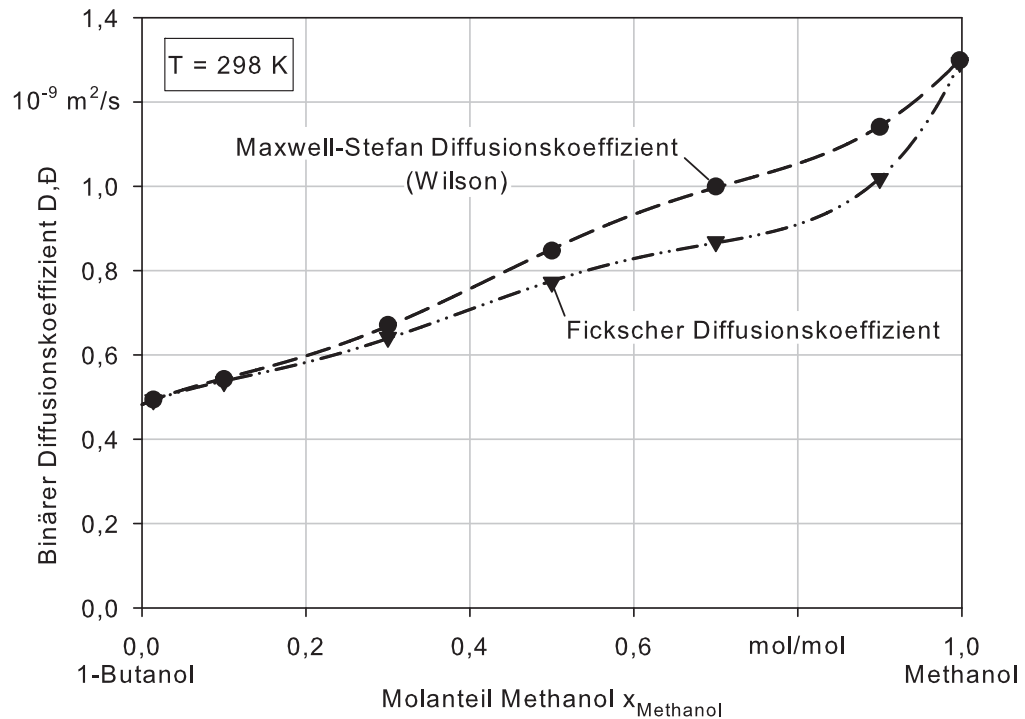


Abbildung 5.4: Binäre Diffusionskoeffizienten von Methanol und 1-Butanol bei  $T=298 \text{ K}$

zeigen beide Diffusionskoeffizienten einen monoton steigenden Verlauf im gesamten Konzentrationsbereich. Bei hoher Butanolkonzentration ist der Wert des Diffusionskoeffizienten gering, mit wachsendem Anteil des kleineren Moleküls Methanol steigt auch der Wert des Diffusionskoeffizienten. Die Abweichung vom idealen Verhalten, die hauptsächlich bei höheren Methanolkonzentrationen auftritt, ist somit relativ gering.

Bei einem Vergleich beider Verlaufskurven fällt auf, dass die Steigung des Maxwell-Stefan Koeffizienten relativ gleichmäßig ist, während die des Fickschen Diffusionskoeffizienten im Bereich hoher Butanolkonzentration etwas flacher ist und bei hohem Methanolanteil deutlich ansteigt. Die Konzentrationsabhängigkeit des Fickschen Diffusionskoeffizienten wird durch den thermodynamischen Korrekturfaktor bei der Umrechnung zum Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten abgemildert.

### Stoffsystem Methanol - 1-Propanol

Beim Untersystem Methanol - 1-Propanol (siehe Abb. 5.5) ist wieder eine Abweichung vom idealen Verhalten erkennbar. Im Bereich höherer Konzentration des größeren Moleküls 1-Propanol weicht der thermodynamische Korrekturfaktor von 1 ab, was zu unterschiedlichen Werten von Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten führt. Verglichen mit dem Stoffsystem Methanol - 1-Butanol fällt diese Abweichung aber geringer aus. Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten ist ähnlich, von niedrigen Werten

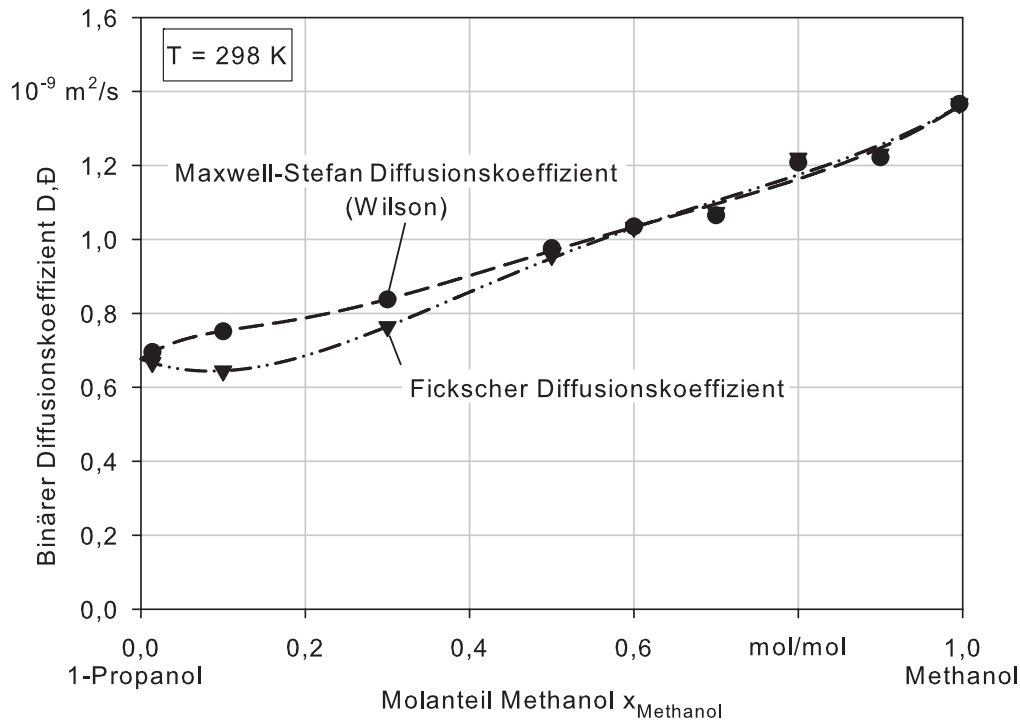


Abbildung 5.5: Binäre Diffusionskoeffizienten von Methanol und 1-Propanol bei  $T=298 \text{ K}$

bei hohen Propanolkonzentrationen steigen die Koeffizienten an bis zu hohen Werten im Bereich hoher Methanolanteile. Der Ficksche Diffusionskoeffizient zeigt ein Minimum bei geringer Methanolkonzentration, durch Umrechnung mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor verschwindet dieses beim Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Dessen Verlauf zeigt, ähnlich dem vorigen Stoffsystem, eine relativ gleichmäßige Steigung im gesamten Konzentrationsbereich. Generell liegen die Werte etwas höher als im Stoffsystem Methanol - 1-Butanol, was sich durch das geringere Molekulargewicht und die niedrigere Viskosität von 1-Propanol verglichen mit 1-Butanol erklären lässt.

### Stoffsystem 1-Butanol - 1-Propanol

Das System 1-Butanol - 1-Propanol zeigt die geringste Abweichung vom idealen Verhalten. Dies lässt sich auf die chemische Ähnlichkeit und den geringeren Unterschied in der Molmasse zurückführen. Der Unterschied zwischen Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist daher relativ gering. Im Vergleich zu den anderen beiden Stoffsystemen scheinen in diesem Diagramm stärkere Schwankungen bei den Messpunkten vorzuliegen. Allerdings ist hier der Unterschied zwischen den beiden Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung relativ gering. Die Skala des Diagramms ist daher deutlich kürzer und die Messungengenauigkeiten fallen so mehr auf. Werden diese Umstände berücksichtigt, sind in diesem Stoffsystem die Abweichungen von einem monotonen Verlauf des Diffusionskoeffizienten zwischen den Randpunkten nicht groß.

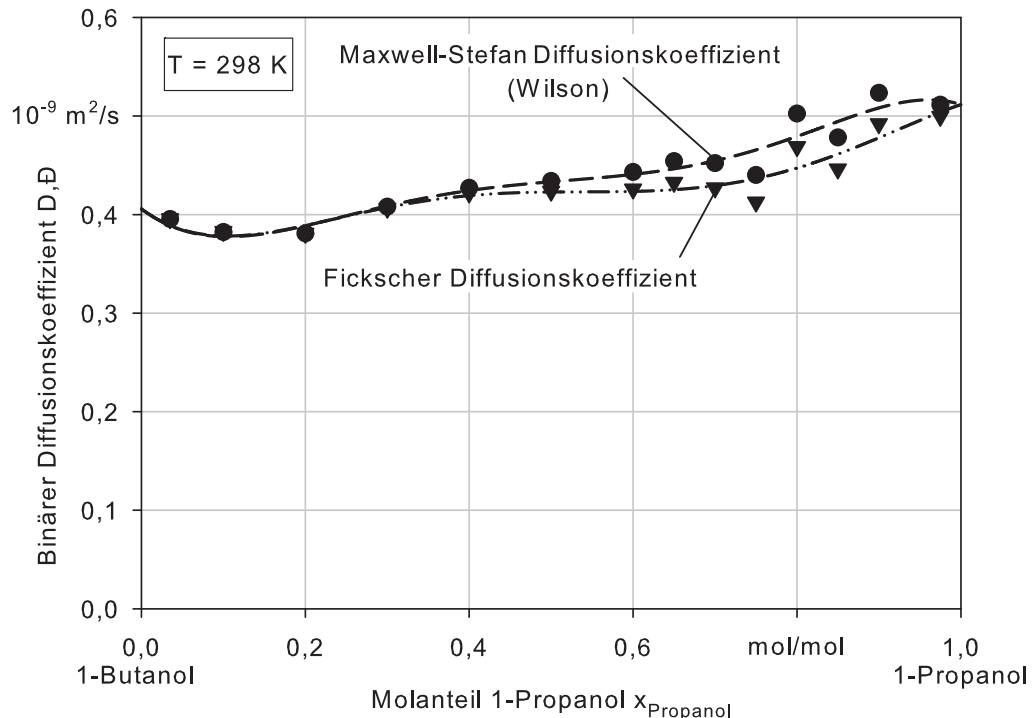


Abbildung 5.6: Binäre Diffusionskoeffizienten von 1-Butanol und 1-Propanol bei  $T=298 \text{ K}$

### 5.2.2 Binärsysteme von Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

Das ternäre Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol (ABP) unterscheidet sich vom vorhergehenden System lediglich durch die Substitution von Methanol durch Aceton. Somit kommt zu den beiden einwertigen Alkoholen noch ein Keton hinzu. Das Stoffsystem ABP weist dadurch eine stärkere Abweichung vom thermodynamisch idealen Verhalten auf. Da das Untersystem 1-Butanol - 1-Propanol schon beim Stoffsystem MBP behandelt wird, werden in diesem Abschnitt nur die beiden neuen Binärsysteme gezeigt.

#### Stoffsystem Aceton - 1-Butanol

Der Ficksche Diffusionskoeffizient im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol (siehe Abb. 5.7) zeigt einen monotonen Anstieg mit steigender Acetonkonzentration. Der Verlauf des Koeffizienten besitzt eine geringe Steigung im Bereich hoher 1-Butanol-Konzentration, bei hoher Acetonkonzentration ist sie deutlich größer. Die Abweichung vom idealen Verhalten ist, verglichen mit den vorherigen binären Systemen, erheblich größer und auf den gesamten Konzentrationsbereich ausgeweitet. Erkennbar ist dies anhand des größeren Abstands und fehlender Überlappung der Verläufe des Fickschen und des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Auch bei diesem Stoffsystem zeigt die Kurve des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten eine fast lineare Steigung und damit ein konzentrationsunabhängigeres Verhalten als der Ficksche Diffusionskoeffizient.

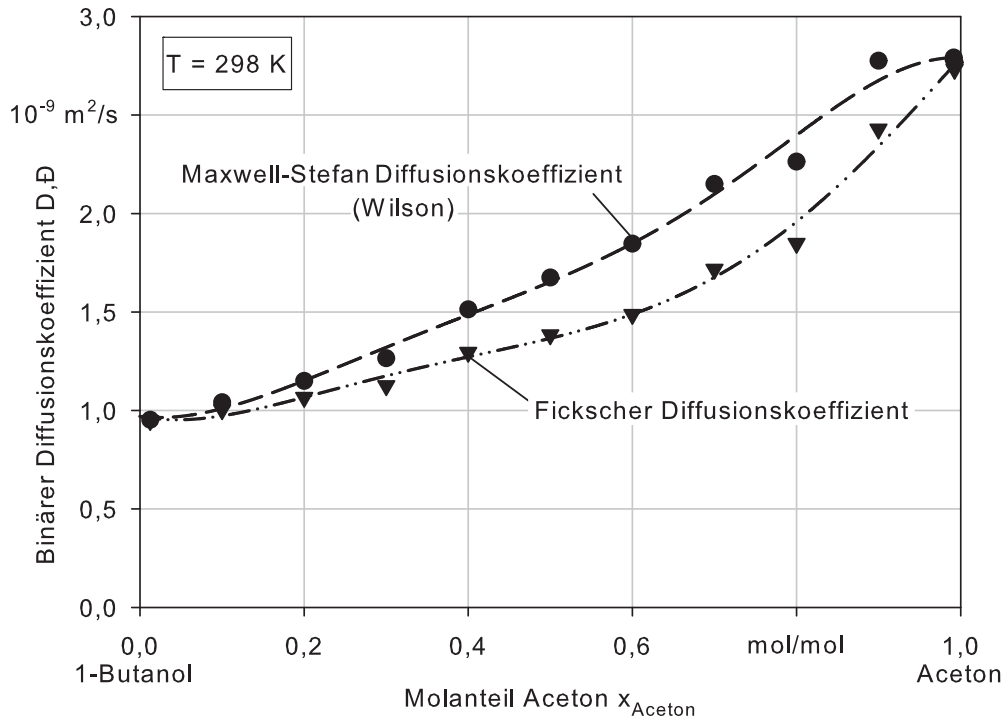


Abbildung 5.7: Binäre Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Butanol bei  $T=298 \text{ K}$

### Stoffsystem Aceton - 1-Propanol

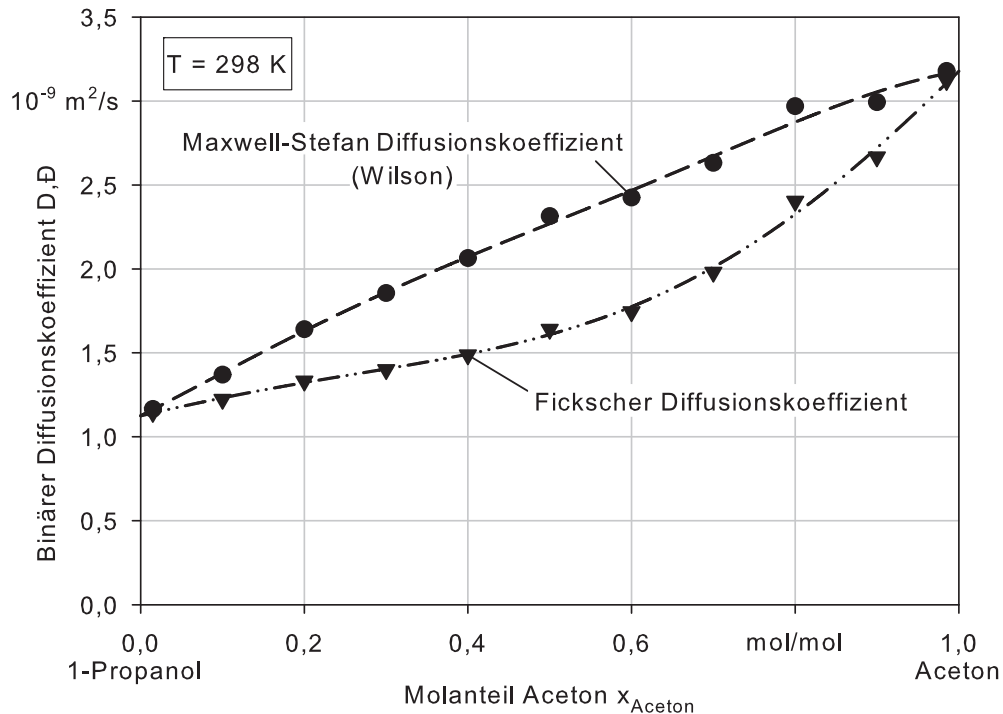


Abbildung 5.8: Binäre Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Propanol bei  $T=298 \text{ K}$

Das Diagramm der Diffusionskoeffizienten des Stoffsystems Aceton - 1-Propanol (siehe Abb. 5.8) ähnelt dem System Aceton - 1-Butanol. Grundsätzlich sind die Werte der Diffusionskoeffizienten höher. Auch bei diesem Stoffsystem ist die thermodynamische Nicht-Idealität im ganzen Konzentrationsbereich durch den Abstand des Fickschen und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten sichtbar. In diesem Fall zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient einen annähernd linearen Verlauf.

### 5.2.3 Binärsysteme von Aceton - Wasser - 1-Propanol

Das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol (AWP) unterscheidet sich vom vorangegangenen erneut durch den Austausch nur einer Komponente. Anstelle von 1-Butanol tritt in diesem System das Wasser. Somit stammen alle drei Stoffe aus unterschiedlichen Klassen: ein Alkohol, ein Keton und Wasser. Wasser und 1-Propanol haben ein Azeotrop und auch Aceton und Wasser zeigen nicht-ideales Verhalten. Demzufolge ist dieses ternäre Stoffsystem thermodynamisch stark nicht-ideal.

#### Stoffsystem Aceton - Wasser

Für das Stoffsystem Aceton - Wasser finden sich in der Literatur experimentelle Ergebnisse für den Fickschen Diffusionskoeffizienten bei 25°C (ANDERSON U.A. 1958, TYN UND CALUS 1975B). Diese sind im Diagramm Abb. 5.9 zusammen mit den experimen-

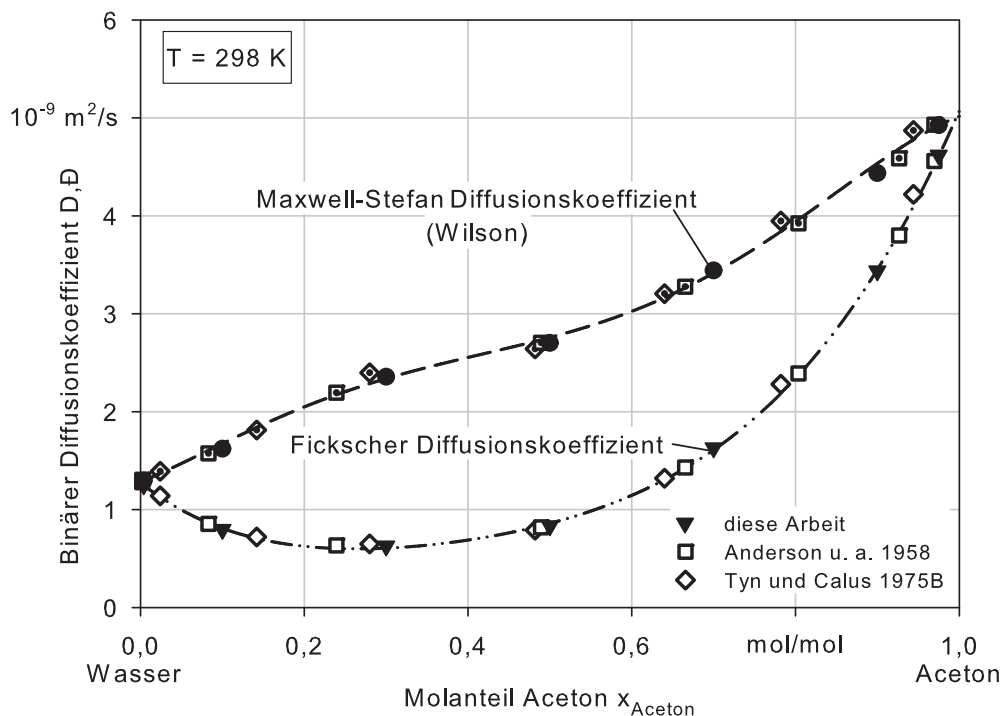


Abbildung 5.9: Binäre Diffusionskoeffizienten von Aceton und Wasser bei  $T=298 \text{ K}$

tellen Werten dieser Arbeit aufgetragen. Anhand der Regression an die eigenen Messwerte (strichpunktierte Linie) ist erkennbar, dass alle drei Messreihen trotz unterschiedlicher Messverfahren (Mach-Zehnder Interferometer, ANDERSON U.A. 1958; Diaphragmazelle, TYN UND CALUS 1975B; holografische Laserinterferometrie, diese Arbeit) eine sehr gute Übereinstimmung zeigen.

Die Nicht-Idealität des Stoffsystems ist sofort durch den großen Unterschied zwischen Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ersichtlich. Der Ficksche Diffusionskoeffizient durchläuft hier ein deutliches Minimum. Beim Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten wird dieses durch den thermodynamischen Korrekturfaktor ausgeglichen, es zeigt sich ein nahezu linearer Verlauf. Auch in diesem wässrigen Stoffsystem zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient eine relativ gleichmäßige Steigung verglichen mit dem Fickschen Diffusionskoeffizienten.

### **Stoffsystem Wasser - 1-Propanol**

Der Unterschied der Brechzahlen von Wasser und 1-Propanol ist für das verwendete Messverfahren zwar ausreichend groß, allerdings zeigt der Brechungsindexverlauf bei sehr hohen Propanolkonzentrationen ein Maximum, das knapp über dem Brechungsindex des Reinstoffs liegt. Der Brechungsindex ist in diesem Bereich somit nahezu konstant, was eine Messung dort unmöglich macht. Da die Randdiffusionskoeffizienten jedoch eine große Bedeutung haben, wird hier im Diagramm (siehe Abb. 5.10) für den Randkoeffizienten bei reinem 1-Propanol ein Wert aus der Literatur (LEAIST UND DENG 1992) verwendet. Der Ficksche Diffusionskoeffizient im Stoffsystem Wasser 1-Propanol zeigt ein sehr deutlich ausgeprägtes Minimum bei einem Molanteil 1-Propanol von ca. 20 Prozent. Die Regression liefert für den Fickschen Diffusionskoeffizienten einen plausiblen Verlauf. Bei der Umrechnung zum Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist dies nicht der Fall. Der Verlauf des Koeffizienten ist stark konzentrationsabhängig und im Bereich von Null bis 20 Molprozent 1-Propanol finden sich sowohl ein Minimum als auch ein Maximum. Das System Wasser - 1-Propanol ist stark nicht ideal. Der thermodynamische Korrekturfaktor hat teilweise Werte von unter 0,15. Ungenauigkeiten sowohl beim Fickschen Diffusionskoeffizienten als auch bei der thermodynamischen Beschreibung wirken sich also bei der Division derart kleiner Zahlenwerte stark aus. Beim vorliegenden Stoffsystem kann aufgrund der starken Nicht-Idealität von einer nicht hinreichend genauen Erfassung durch das  $G^E$ -Modell ausgegangen werden.



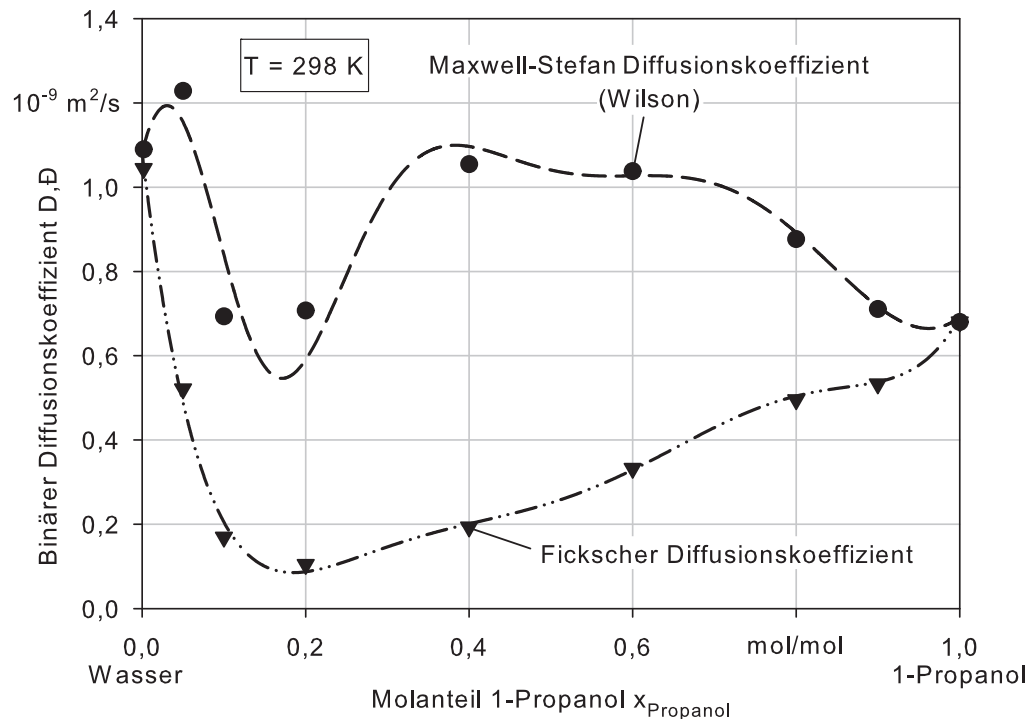


Abbildung 5.10: Binäre Diffusionskoeffizienten von Wasser und 1-Propanol bei  $T=298 \text{ K}$

#### 5.2.4 Binärsysteme von 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

Die Komponenten des vierten untersuchten ternären Systems 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan (PCH) stammen wieder aus unterschiedlichen Klassen: einwertiger Alkohol, organisches Halogen und n-Alkan. Auch bei diesem ternären System ist eine starke Nicht-Idealität gegeben. Da 1-Propanol und n-Heptan einen nahezu gleichen Brechungsindex haben und eine Untersuchung mittels holografischer Interferometrie somit nicht möglich ist, gibt es zu diesem Untersystem keine Messungen und Ergebnisse.

#### Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan

Im System 1-Propanol - 1-Chlorbutan hat der Ficksche Diffusionskoeffizient in einem weiten Konzentrationsbereich einen nahezu konstanten Verlauf (siehe Abb. 5.11). Erst bei hoher Konzentration von 1-Chlorbutan kommt es zu einem starken Anstieg des Wertes. Der große Abstand zwischen Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten weist hier wieder auf die starke Nichtidealität hin. Mit einem ausgeprägten Maximum im Verlauf zeigt auch der Maxwell-Stefan Koeffizient eine hohe Konzentrationsabhängigkeit. Ausgehend von den Rändern hat der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient zunächst einen linearen Verlauf, bei mittleren Konzentration weicht er jedoch stark von der Verbindungsgerade der Randdiffusionskoeffizienten ab. Dies kann in Unzulänglichkeiten des  $G^E$ -Modells begründet sein.

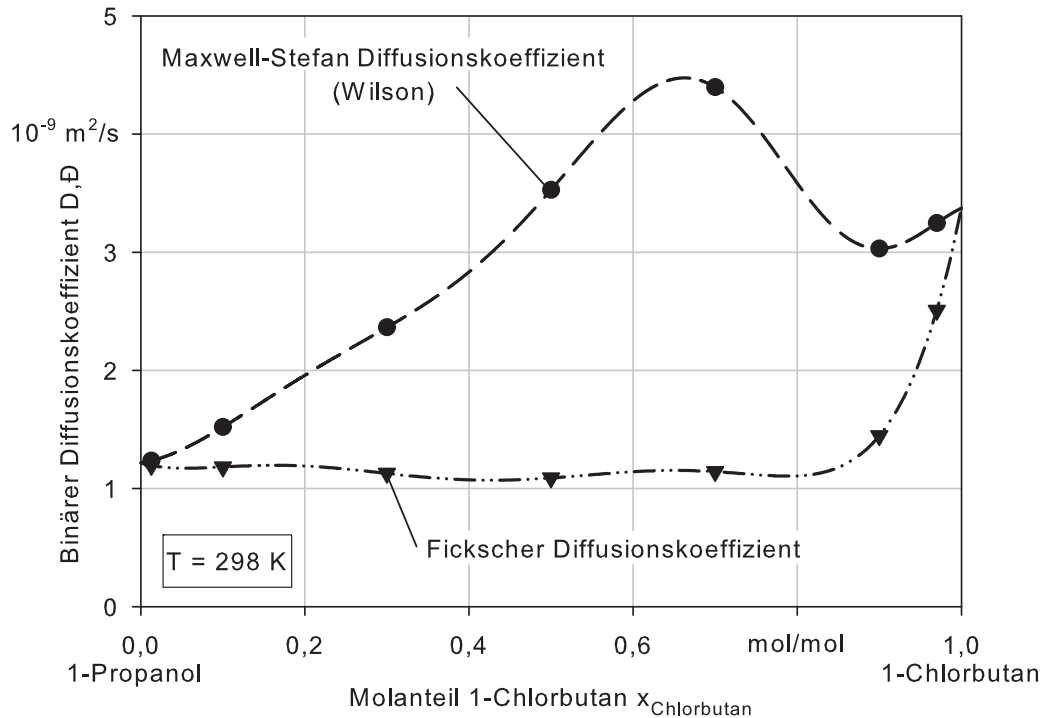


Abbildung 5.11: Binäre Diffusionskoeffizienten von 1-Propanol und 1-Chlorbutan bei  $T=298 \text{ K}$

### Stoffsystem 1-Chlorbutan - n-Heptan

Die Abweichung vom thermodynamisch idealen Gemisch sind beim Stoffsystem 1-Chlorbutan - n-Heptan geringer als beim vorangegangenen. Die beiden Komponenten sind chemisch ähnlicher, daher ist die Abweichung von eins des thermodynamischen Korrekturfaktors kleiner, der Abstand zwischen den Verläufen der Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 5.12) ist geringer. Ausgehend von 1-Chlorbutan zeigt der Ficksche Diffusionskoeffizient einen linearen Verlauf, ab einem Heptanmolanteil von 50% steigt er bis zum Randkoeffizienten bei reinem Heptan. Der Wert des Maxwell-Stefan Koeffizienten nimmt mit steigendem Molanteil Heptan kontinuierlich zu, lediglich bei sehr hohen Heptananteilen fällt er dann zum Randkoeffizienten ab. Beide Verläufe zeigen eine relativ ähnliche Konzentrationsabhängigkeit.

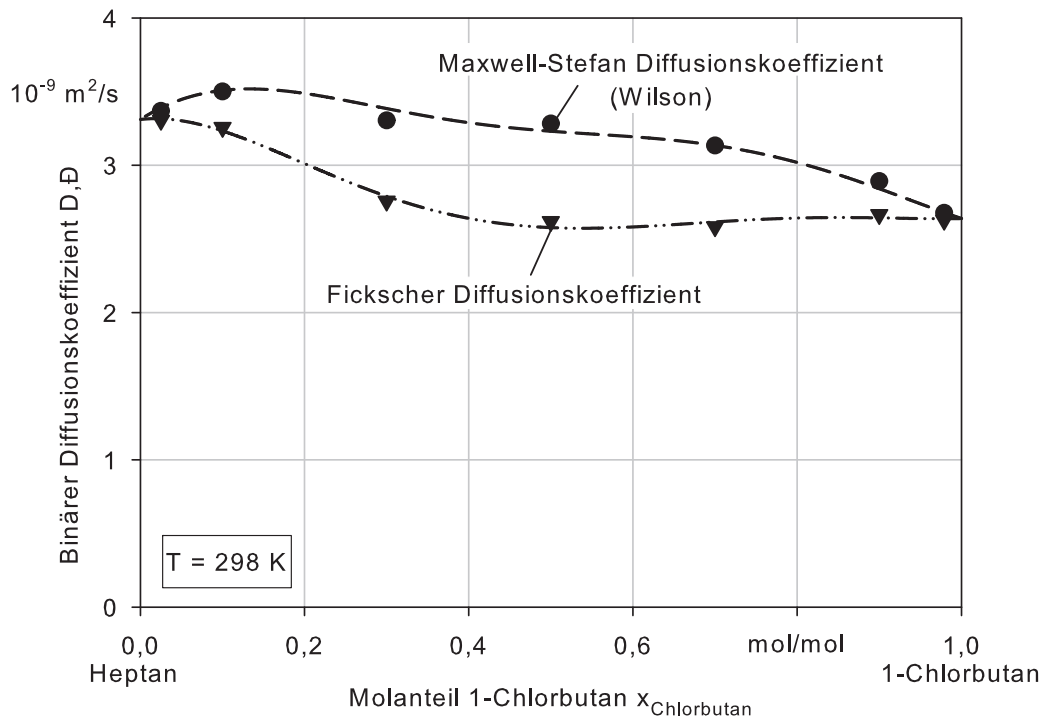


Abbildung 5.12: Binäre Diffusionskoeffizienten von 1-Chlorbutan und *n*-Heptan bei  $T=298 \text{ K}$

### 5.3 Bewertung der binären Ergebnisse

Zu insgesamt neun binären Untersystemen der vier ternären Stoffsysteme liefert diese Arbeit die binären Diffusionskoeffizienten. Anhand des Stoffsystems Aceton - Wasser, für das auch Daten aus der Literatur vorliegen, wird die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit der Messmethode für die Fickschen Diffusionskoeffizienten gezeigt.

Für jedes Stoffsystem wird neben den experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten ein Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten gezeigt. Im Gegensatz zu den Werten des Fickschen Diffusionskoeffizienten, die direkt aus dem Experiment gewonnen werden, sind diese vom verwendeten  $G^E$ -Modell und dem jeweiligen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensatz abhängig. Die dargestellten Ergebnisse sind jeweils mit demselben Modell und demselben Datensatz berechnet, der auch bei der Berechnung der im nächsten Kapitel präsentierten zugehörigen ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten verwendet wird.

Die Ergebnisse lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Ist die Abweichung vom thermodynamisch idealen Verhalten gering, so ist damit auch der Unterschied zwischen Fickschem und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten klein. In diesen Fällen zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient eine geringere Konzentrationsabhängigkeit als der Ficksche Diffusionskoeffizient und hat einen annähernd linearen Verlauf. Dies ist in

Übereinstimmung mit der Modellvorstellung, bei der die Nicht-Idealität mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor erfasst und somit aus dem Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten eliminiert wird.

Bei den Stoffsystemen mit stark nicht-idealem Verhalten stellt sich mitunter ein anderes Bild dar. Hier zeigen teilweise sowohl der Ficksche als auch der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Eine Erklärung hierfür kann in den Schwächen der  $G^E$ -Modelle liegen. Das Wilson Modell z.B. verwendet nur zwei komponentenunabhängige Anpassungsparameter. Dies ist für eine universelle Anwendbarkeit notwendig, eine höhere Parameterzahl würde einen deutlich erhöhten Messaufwand für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bei gleicher Genauigkeit bedeuten. Zwar wäre damit eine genauere Anpassung des Realanteils der molaren freien Enthalpie  $G^E$  möglich, aber gerade bei Funktionen die eine Ableitung dessen verwenden, könnten dadurch seltsame Maxima oder Minima auftreten [POLING U. A. 2001]. Bei stark nicht-idealen Gemischen kann es zu signifikanten Differenzen zwischen Anpassung und tatsächlichem Verlauf des Realanteils der molaren freien Enthalpie kommen. Dieser Fehler findet sich natürlich auch im thermodynamischen Korrekturfaktor wieder, der aus der zweiten Ableitung des Realanteils der molaren freien Enthalpie berechnet wird. Zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient eine starke Konzentrationsabhängigkeit, lässt sich dies auch mit einem fehlerbehafteten thermodynamischen Korrekturfaktor erklären. Das Auftreten der untypischen Verläufe des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten bei den stark nicht-idealen Gemischen ist ein Hinweis auf die Plausibilität dieser Erklärung, da mit steigender Nicht-Idealität auch der Funktionsverlauf der Realanteils der molaren freien Enthalpie  $G^E$  komplexer werden kann.

Für die hier untersuchten binären Stoffgemische finden sich mehrere Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze in der Literatur (GMEHLING UND ONKEN 1977). Eine alleinige Betrachtung eines Gleichgewichtsdatensatzes ermöglicht aber noch keine Aussage über dessen Eignung zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors. Die Auswahl für die Umrechnung zu Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist quasi willkürlich. Die hier verwendeten Datensätze sind nach Meinung des Autors am besten geeignet für das jeweilige Stoffsystem. Kriterium dabei ist der bei der Umrechnung erzielte Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Dieser soll eine geringe Konzentrationsabhängigkeit aufweisen und damit der Modellvorstellung entsprechen. Erfüllt ein Datensatz diese Anforderungen für das binäre Stoffsystem, ist er in der Regel auch für die Berechnung der ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten geeignet. Diese Umrechnung ist nicht eindeutig und erfordert wiederum eine Anpassung. Es zeigt sich, dass Fehler im thermodynamischen Korrekturfaktor hier große Auswirkungen auf das

Ergebnis haben können [WILD 2003]. Führen die Parameter eines binären Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensatzes hingegen zu extremen Werten bei der ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizientenberechnung, so sind diese offensichtlich nicht für die Ermittlung des thermodynamischen Korrekturfaktors geeignet.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch zwei Beispiele gezeigt, wie die Verläufe des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten aussehen, die auf Grundlage anderer Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze berechnet werden. In Abb. 5.13 sind verschiedene Verläufe des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol gezeigt. Die Umrechnung ist hier mit den in Abb. 5.3 gezeigten thermodynamischen Korrekturfaktoren (mit dem Wilson-Modell berechnet) erfolgt. Während sich die beiden Verläufe, die auf isobaren Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsexperimenten beruhen, kaum unterscheiden, zeigt der unter Verwendung eines isothermen (bei 25°C) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensatzes berechnete Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient ein extrem konzentrationsabhängiges Verhalten. Zwar werden zur Umrechnung isotherme Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze empfohlen, die bei der gleichen Temperatur gemessen werden, bei der auch die Diffusionskoeffizientenmessung erfolgt [TAYLOR UND KOOLJMAN 1991, WILD 2003]. Allerdings zeigt sich an diesem Beispiel, dass die Qualität der veröffentlichten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze stark variieren kann [POLING U. A. 2001].

Für das Stoffsystem Aceton - Wasser finden sich mehr als 20 Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze [GMEHLING UND ONKEN 1977]. Auch hier ist der Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten stark von der Wahl des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensatzes abhängig. Die in Abb. 5.14 gezeigten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten basieren auf thermodynamischen Korrekturfaktoren, die mit dem Wilson-Modell aus drei unterschiedlichen Parametersätzen berechnet wurden. Das beste Ergebnis liefert ein isothermer Datensatz, der bei 30 °C ermittelt wurde, also einer 5 °C höheren Temperatur als die der Diffusionskoeffizientenmessung. GMEHLING UND ONKEN 1977 geben für dieses Stoffsystem einen empfohlenen temperaturabhängigen Parametersatz an. Der damit berechnete Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient zeigt jedoch ein deutliches Maximum bei höherer Acetonkonzentration. Auch bei der Umrechnung im ternären System Aceton - Wasser - 1-Propanol liefert dieser Parametersatz extreme Werte für den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Der hier gezeigte Verlauf, der unter Verwendung isobarer Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsexperimente berechnet wird, zeigt wiederum ein Maximum bei höherer Wasserkonzentration.

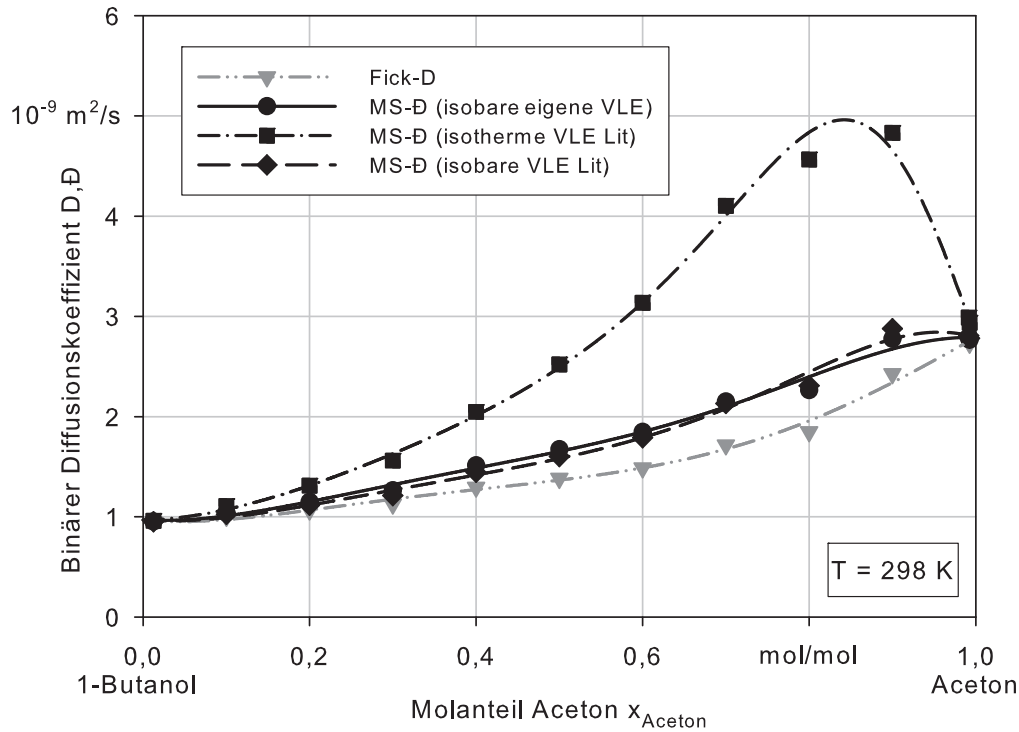


Abbildung 5.13: Verschiedene Verläufe des binären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Butanol (Wilson) bei  $T=298\text{ K}$  bei Verwendung unterschiedlicher Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze (Vapour Liquid Equilibrium, VLE)

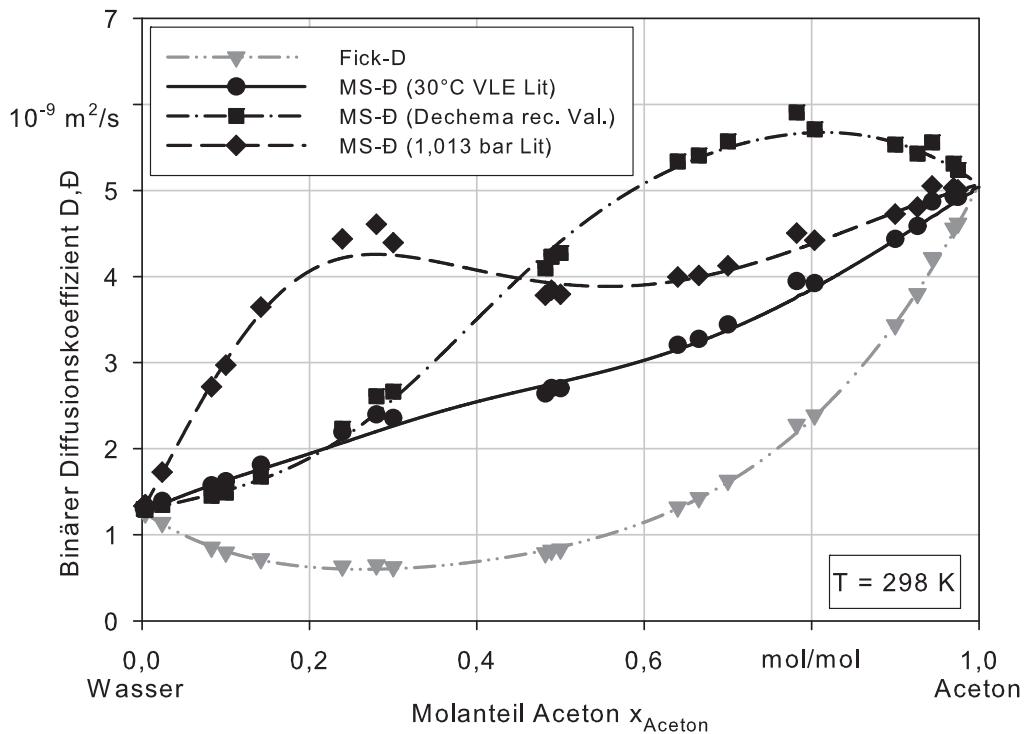


Abbildung 5.14: Verschiedene Verläufe des binären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten von Aceton und Wasser (Wilson) bei  $T=298\text{ K}$  bei Verwendung unterschiedlicher Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze

Diese Beispiele zeigen, dass nur schwer allgemeine Aussagen über den Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten getroffen werden können.  $G^E$ -Modellparameter die für das Phasengleichgewicht noch sehr ähnliche Ergebnisse liefern, zeigen miteinander große Unterschiede beim Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors. Diese Unsicherheiten in der Berechnung führen dazu, dass durch die jeweilige Wahl eines geeigneten Datensatzes sowohl eine geringe Konzentrationsunabhängigkeit als auch eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten belegt werden kann (siehe z.B. Abb. 5.13).

Insbesondere eine Einteilung in "richtiger" oder "falscher" Verlauf des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist problematisch. Um mit dem Maxwell-Stefan Modell die Diffusion berechnen zu können ist immer auch der thermodynamische Korrekturfaktor nötig. Mit allen in Abb. 5.14 dargestellten Verläufen des Maxwell-Stefan Koeffizienten können mit dem jeweils zugehörigen Korrekturfaktor für einen konkreten Fall die gleichen Diffusionsströme berechnet werden. Entscheidend ist dabei, dass immer der Korrekturfaktor angewendet wird, mit dem auch der Maxwell-Stefan Koeffizient berechnet wird. Somit ist jeder Verlauf "richtig", sofern er mit den zugehörigen Thermodynamikparametern verwendet wird. Dies bedeutet aber auch, dass ein vermeintlich "richtiger" (weil konzentrationsunabhängiger) Verlauf des Maxwell-Stefan Koeffizienten mit dem nicht zugehörigen thermodynamischen Korrekturfaktor falsche Ergebnisse liefert.

---

## 6 Diffusion in ternären Stoffsystemen

---

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der Diffusionskoeffizientenmessung in ternären Stoffsystemen. Das Dreistoffgemisch stellt den einfachsten Fall eines Mehrkomponentensystems dar. Die Komplexität der Beschreibungen und Darstellung des ternären Systems nimmt zwar gegenüber dem binären System zu, ist aber immer noch überblickbar. Somit ist das ternäre System am besten zur Untersuchung der Mehrkomponentendiffusion geeignet.

### 6.1 Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten

Im Experiment werden ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten bestimmt. Für jeden Versuchspunkt sind bei der holografischen Laserinterferometrie mindestens zwei Kreuzversuche mit gleicher mittlerer Zusammensetzung nötig, um die ternäre Diffusionskoeffizientenmatrix zu bestimmen. In der Praxis werden meist drei bis vier Kreuzversuche durchgeführt, um die Genauigkeit und Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen. Dies ist eine bewährte Methodik, die die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Die Ergebnisse werden in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte werden durch Punkte in entsprechender Höhe mit senkrechter Linie auf das Grunddreieck dargestellt. An diese Punkte wird zusätzlich eine Fläche angepasst, um den Verlauf im gesamten Konzentrationsbereich des ternären Gemisches anschaulich darstellen zu können. Die Werte der gemessenen Diffusionskoeffizienten finden sich im Anhang dieser Arbeit (siehe Abschnitt 9.2). Die dort angegebenen ternären Fickschen Diffusionskoeffizienten haben das molare Bezugssystem.

Bei ternären Fickschen Diffusionskoeffizienten muss eine Komponente als Lösungsmittel gewählt werden. Wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, können die Diffusionskoeffizienten bei Wechsel des Lösungsmittels umgerechnet werden. Somit enthält jeder Diffusionskoeffizientensatz die komplette Information. Daher wird pro Stoffsystem jeweils nur ein Satz präsentiert. Das Lösungsmittel ist immer die letztgenannte Komponente (Index 3).



### 6.1.1 Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

Die vier Fickschen Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol (MBP) sind in Abb. 6.1 gezeigt. Links oben und rechts unten sind die Hauptdiffusionskoeffizienten  $D_{11}$  und  $D_{22}$  dargestellt. Die Kreuzdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  sind rechts oben und links unten zu finden. Anhand der Gleichungen (2.4) und (2.5) lässt sich die Bedeutung der einzelnen Koeffizienten erklären. Der Hauptdiffusionskoeffizient  $D_{11}$  beschreibt den Einfluss des Konzentrationsgradienten von Methanol auf den Stoffstrom von Methanol, während der Kreuzdiffusionskoeffizient  $D_{12}$  den Einfluss des Konzentrationsgradienten von 1-Butanol auf den Stoffstrom von Methanol darstellt. Für den Stoffstrom von 1-Butanol ist die Bedeutung von Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizient analog. Die Berechnung des Stoffstroms von 1-Propanol erfolgt durch die Schließbedingung in Gl. (2.6).

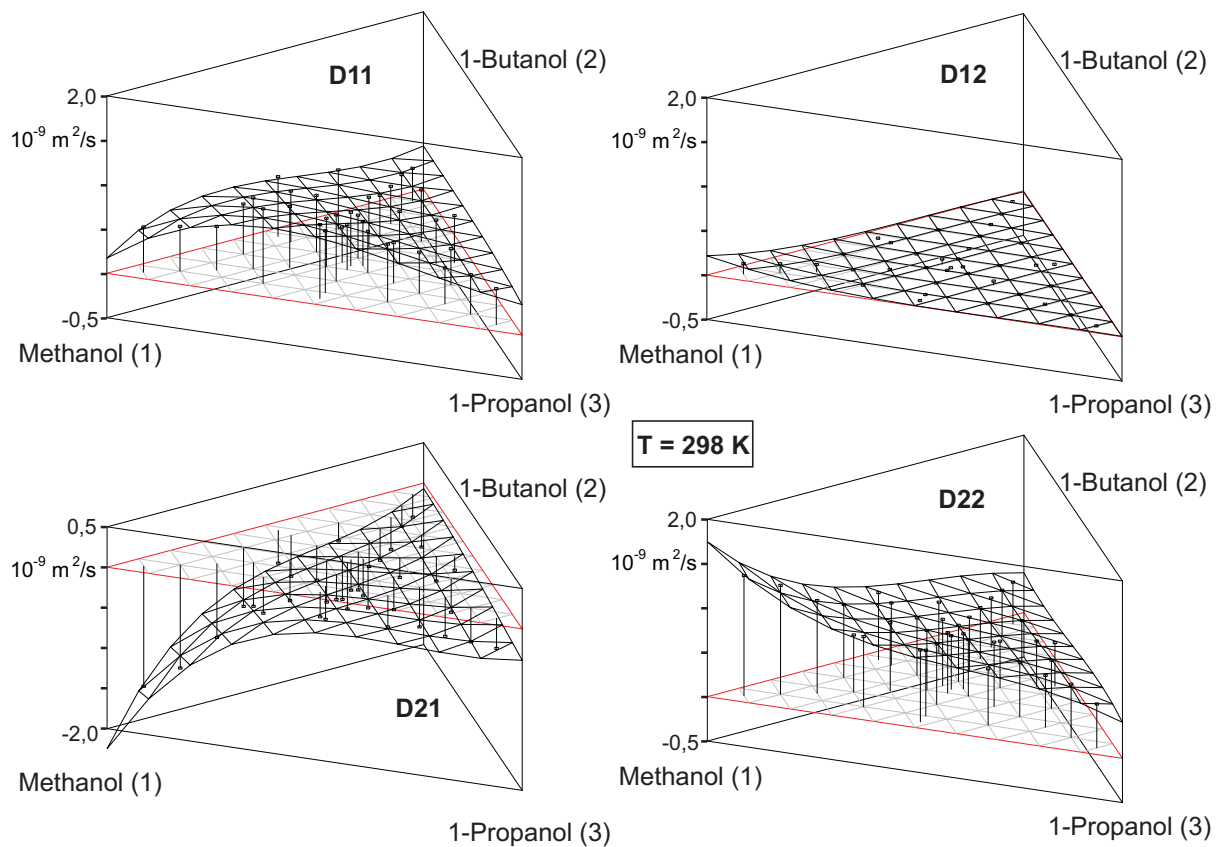


Abbildung 6.1: Ficksche Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298 \text{ K}$

Grundsätzlich lassen sich die Werte jeweils sehr gut an eine Fläche im gesamten Konzentrationsgebiet anpassen. Im Bereich niedriger und mittlerer Methanolkonzentrationen sind die Diffusionskoeffizienten nur relativ schwach konzentrationsabhängig. Der Stoffstrom von Methanol wird durch den eigenen Konzentrationsgradienten dominiert,

der Gradient von 1-Butanol hat nur einen geringen Effekt. Anders verhält es sich mit dem Stoffstrom von 1-Butanol. Der Einfluss des eigenen Konzentrationsgradienten hat hier zwar eine ähnliche Größenordnung wie der von Methanol beim Stoffstrom von Methanol, allerdings erreicht der Kreuzkoeffizient  $D_{21}$  auch relativ hohe (negative) Werte und deutet damit einen starken Einfluss von Methanol auf den Stoffstrom von 1-Butanol an. Direkte Aussagen über den Einfluss des Lösungsmittels 1-Propanol lassen sich aus den Verläufen dieser Diffusionskoeffizienten nur schwer treffen. Auffallend ist lediglich, dass bei hohen Konzentrationen von Methanol ein Anstieg der Werte aller Diffusionskoeffizienten außer von  $D_{11}$  zu beobachten ist. Dies deutet auf eine schnellere Diffusion bei hohen Anteilen des kleinsten Moleküls hin. Die leichte Abschwächung von  $D_{11}$  in diesem Bereich könnte auf Assoziationseffekte des Methanols hindeuten.

### 6.1.2 Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

In Abb. 6.2 finden sich die Fickschen Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol (ABP). Der Verlauf der Hauptdiffusionskoeffizienten  $D_{11}$  und  $D_{22}$  ist relativ regelmäßig. Mit steigendem Anteil der Komponente Aceton ist ein Anstieg der Hauptdiffusionskoeffizienten zu beobachten. Die angepasste Fläche an den Koeffizienten  $D_{22}$  ist dabei fast planar. Die Kreuzdiffusionskoeffizienten nehmen deut-

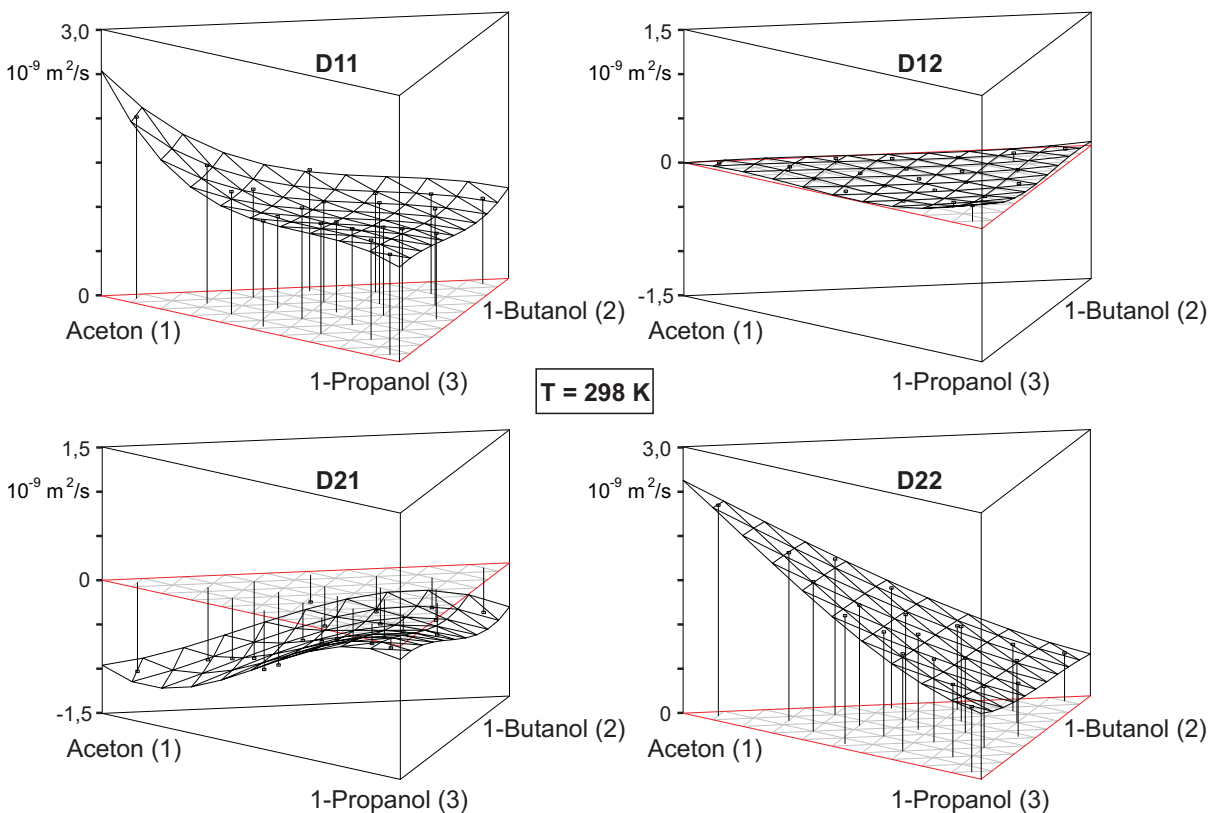


Abbildung 6.2: Ficksche Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298 \text{ K}$

lich geringere Werte an. Die Diffusion von Aceton wird durch den eigenen Konzentrationsgradienten dominiert, die Werte für den Kreuzdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$ , der den Einfluss der Komponente 1-Butanol darstellt, sind meist ein bis zwei Zehnerpotenzen geringer. Ähnlich dem Stoffsystem MBP nimmt der Kreuzdiffusionskoeffizient  $D_{21}$  negative Werte an. Diese sind zwar betragsmäßig deutlich höher als die des Koeffizienten  $D_{12}$ , aber trotzdem geringer als die Werte der beiden Hauptkoeffizienten. Bei hohen Anteilen von Aceton sind die höchsten Werte von  $D_{21}$  zu finden, eine einheitliche Konzentrationsabhängigkeit wie sie die Hauptkoeffizienten zeigen, ist für diesen Koeffizienten aber nicht ersichtlich.

### 6.1.3 Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol

Für das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol (AWP) finden sich die vier Fickschen Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.3. Das Verhalten der Hauptdiffusionskoeffizienten ist relativ ähnlich. Im Bereich hoher Acetonkonzentrationen nehmen die Koeffizienten  $D_{11}$  und  $D_{22}$  die höchsten Werte an, im 1-Propanol-Eck finden sich die mittleren Werte, bei hoher Wasserkonzentration sind die Hauptdiffusionskoeffizienten am niedrigsten. Die Kreuzdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  zeigen ein stark konzentrationsabhängiges

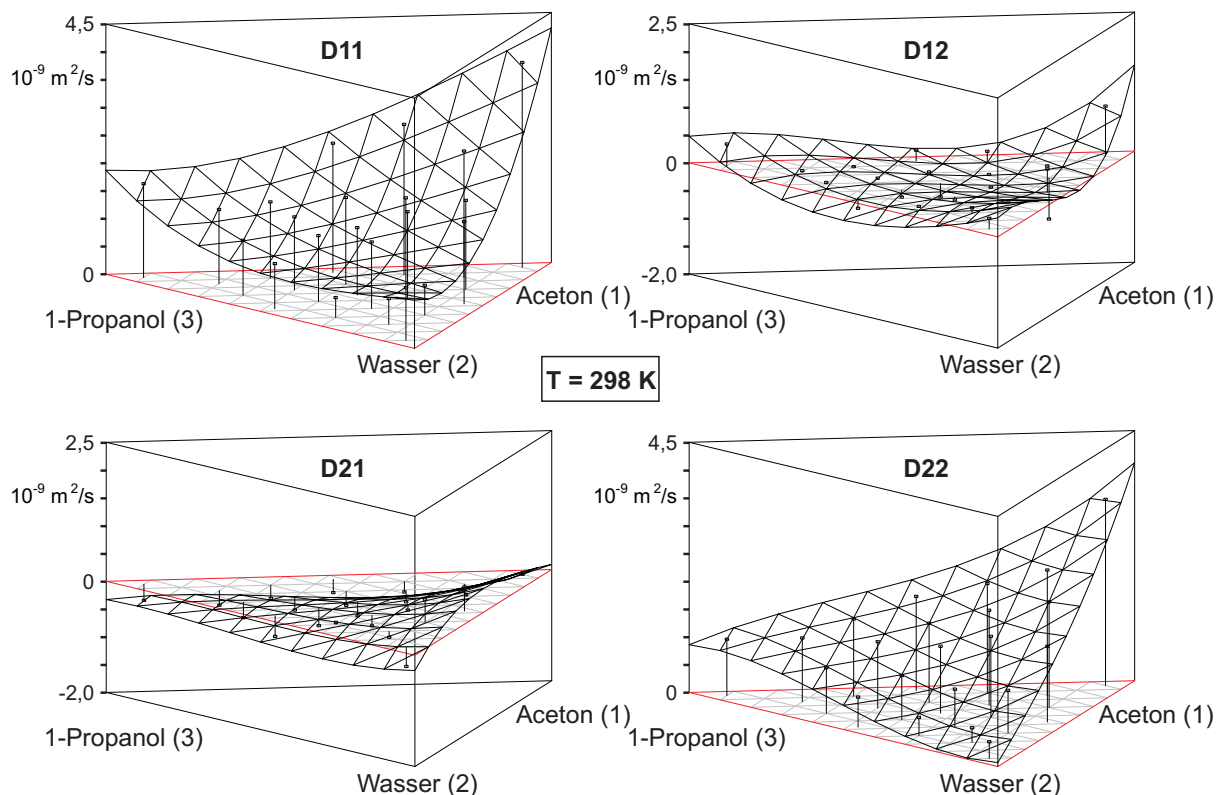


Abbildung 6.3: Ficksche Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298 \text{ K}$

Verhalten. Sie sind generell niedriger und schwanken auch zwischen positiven und negativen Werten. Bei hoher Wasserkonzentration erreichen sie allerdings ähnlich große Werte wie die Hauptdiffusionskoeffizienten, die in diesem Bereich relativ niedrig sind.

### 6.1.4 Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

Die vier ternären Fickschen Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan (PCH) sind in Abb. 6.4 dargestellt. Alle Koeffizienten zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Besonders die Kreuzkoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  unterliegen starken Schwankungen. Auffällig ist der starke Anstieg des Koeffizienten  $D_{11}$  bei sehr niedriger Propanolkonzentration. Da dieser Koeffizient den Einfluss des Konzentrationsgradienten von Propanol auf den eigenen Stoffstrom beschreibt ist hier von einer "Selbsthemmung" der Propanolmoleküle bei höherer Konzentration auszugehen. Am regelmäßigsten ist in diesem Stoffsystem der Verlauf des Hauptkoeffizienten  $D_{22}$ , der im gesamten Konzentrationsbereich die höchsten Werte annimmt.

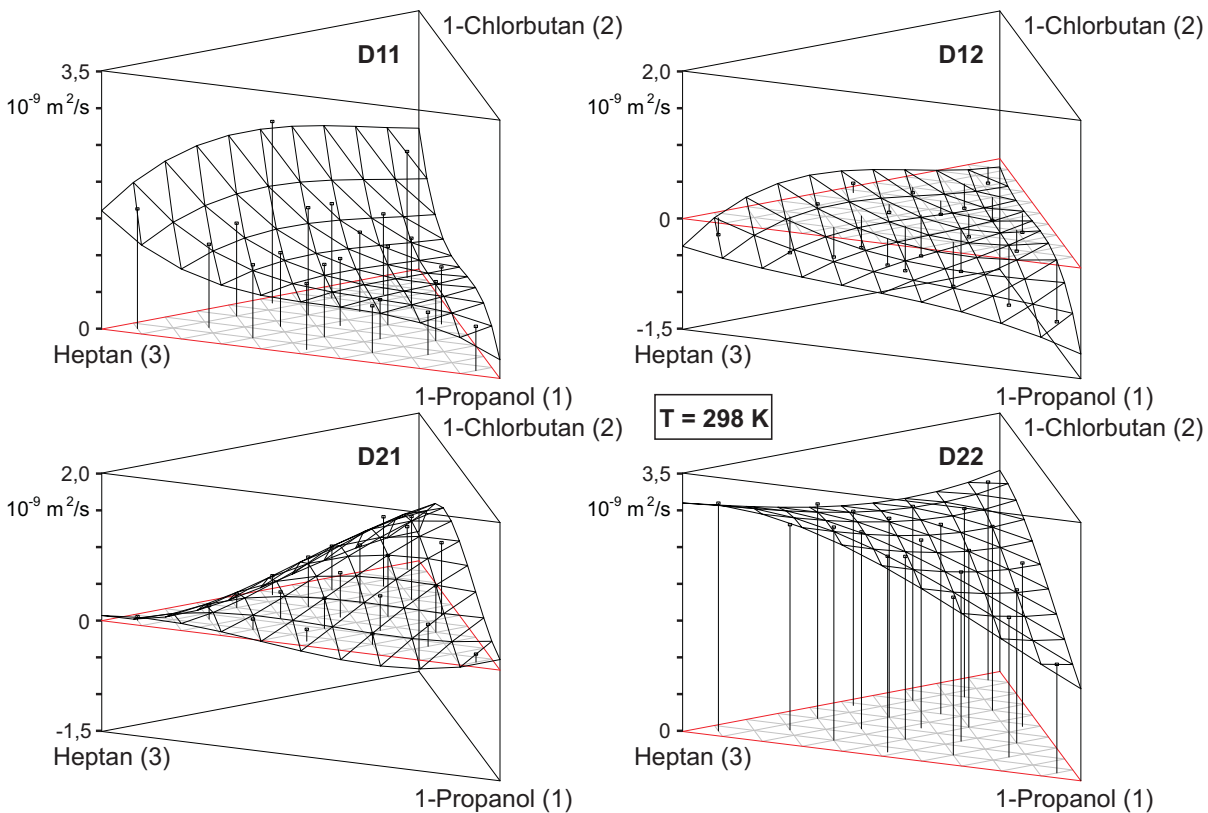


Abbildung 6.4: Ficksche Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem 1-Propanol (1) - 1-Chlorbutan (2) - n-Heptan (3) bei  $T=298 \text{ K}$

Zum Stoffsystem PCH findet sich in der Literatur eine Veröffentlichung von KÄSHAMMER U.A. 1994 die eine Messreihe mit sechs ternären Versuchspunkten bei  $25^\circ \text{ C}$  beinhaltet. Die untersuchten Konzentrationen weisen alle ein äquimolares Verhältnis von

1-Propanol und 1-Chlorbutan auf und unterscheiden sich somit nur im Anteil von n-Heptan. Eine Vergleich der dortigen Werte mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist in Abb. 6.5 zu finden. Dazu werden die volumetrischen Diffusionskoeffizienten aus KÄSHAMMER U.A. 1994 in das molare Bezugssystem umgerechnet. Die dabei erhaltenen Werte sind durch graue Symbole dargestellt, mit schwarzen Symbolen sind die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten gekennzeichnet. Da nur bei drei Versuchspunkten die Konzentrationen übereinstimmen, sind zusätzlich noch die Schnitte durch die Flächenanpassung aller ternären Versuchspunkte als Linien dargestellt.

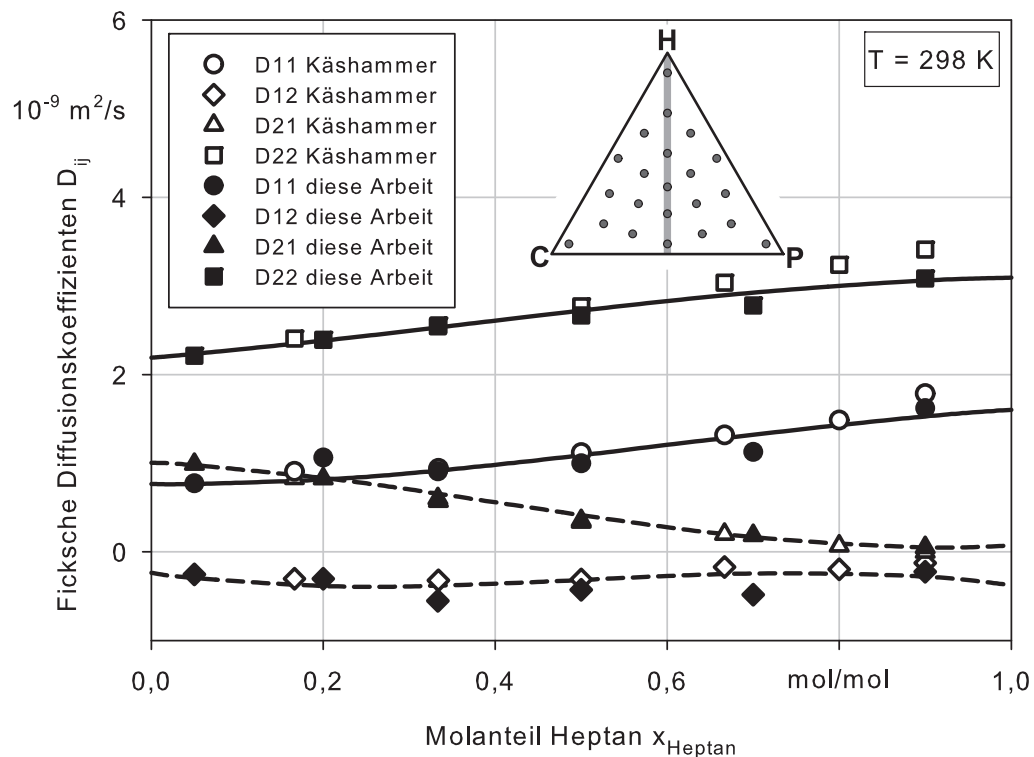


Abbildung 6.5: Vergleich der Fickschen Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem 1-Propanol (1) - 1-Chlorbutan (2) - n-Heptan (3) bei  $T=298 \text{ K}$  mit äquimolarem Verhältnis von 1-Propanol und 1-Chlorbutan und variablem Anteil von n-Heptan

Ein Vergleich der grauen und schwarzen Symbole zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Bemerkenswerterweise liegen die grauen Symbole teilweise exakt auf dem Schnitt durch die Fläche, obwohl diese an die Werte dieser Arbeit, also die schwarzen Symbole, angepasst ist. Dies zeigt, dass Messungenauigkeiten durch Einbeziehung der benachbarten Versuchspunkte gut ausgeglichen werden können. Insgesamt bestätigt der Vergleich der beiden Arbeiten die Verlässlichkeit der hier verwendeten ternären Diffusionskoeffizientenmessung.

## 6.2 Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten

Aus den experimentell ermittelten Fickschen Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  können mit der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Verknüpfung ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten  $\mathcal{D}_{ij}$  berechnet werden. Die Ergebnisse sind vor allem in Hinblick auf die Vorausberechnung von hohem Interesse. Den hier vorgestellten Maxwell-Stefan Koeffizienten liegen die Fickschen Diffusionskoeffizienten mit den in Abschnitt 6.1 verwendeten Lösungsmitteln und das verwendete  $G^E$ -Modell mit den Parametern zu Grunde, die bei der Umrechnung der Binärsysteme (Abschnitt 5.2) angewendet werden.

### 6.2.1 Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

In Abb. 6.6 sind die drei Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol dargestellt. Die an die ternären Koeffizienten angepassten Flächen zeigen eine relativ geringe Konzentrationsabhängigkeit. Lediglich bei sehr hohen Methanol- bzw. 1-Propanolkonzentrationen, d.h. in diesen Ecken des Konzentrationsdreiecks, zeigen sich größere Schwankungen. Vereinzelt liegen dabei einige Koeffizienten auch deutlich über oder unter der angepassten Fläche. Eine Erklärung hierfür wäre eine ungünstige Kombination von Messfehlern bei den Diffusionskoeffizienten und einer ungenügend genauen Anpassung des  $G^E$ -Modells bei diesen Konzen-

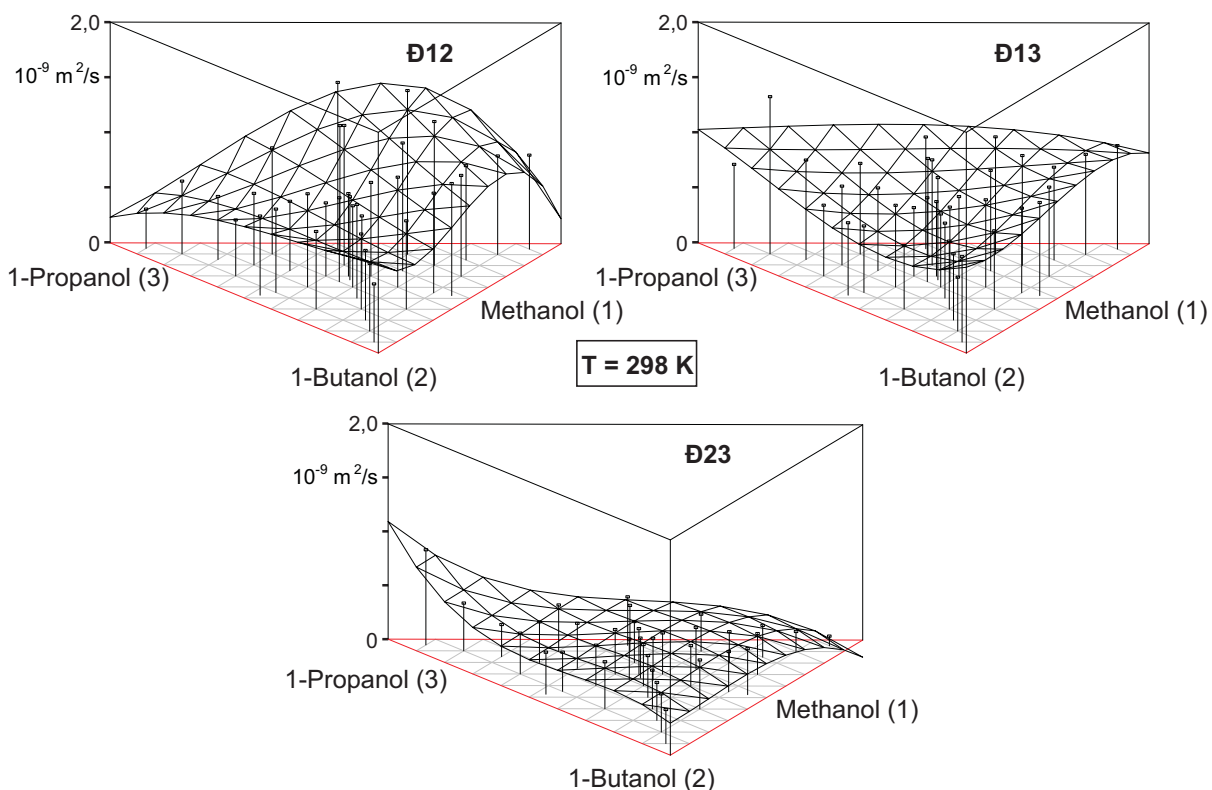


Abbildung 6.6: Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298 \text{ K}$



trationen. Bereits im binären Fall kann dies zu ungewöhnlichen Verläufen des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten führen, bei der deutlich komplizierteren ternären Umrechnung kann sich dieser Effekt noch verstärken.

Interessant ist der Verlauf der ternären Diffusionskoeffizienten an der zugehörigen binären Kante. Da der jeweilige ternäre Koeffizient ja physikalisch mit dem binären zusammenhängt, sollte dessen Verlauf bei sehr geringer Konzentration der dritten Komponente dem des binären Koeffizienten ähneln. Im vorliegenden Stoffsystem ist das nicht ganz der Fall. Bei hohen Konzentrationen von 1-Propanol bzw. Methanol zeigen sich hier deutliche Abweichungen von den binären Koeffizienten. Dies kann aber durch die bereits erwähnten Anpassungsschwierigkeiten in diesen Bereichen erklärt werden. Im übrigen Konzentrationsbereich hat z.B. der Diffusionskoeffizient  $D_{23}$  an der binären Kante von 1-Propanol und 1-Butanol ähnliche Werte wie der binäre Diffusionskoeffizient (siehe Abb. 5.6).

### 6.2.2 Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

Die ternären Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol sind in Abb. 6.7 dargestellt. Das Aussehen der angepassten Flächen entspricht der theoretischen Vorstellung der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten sehr gut. Alle

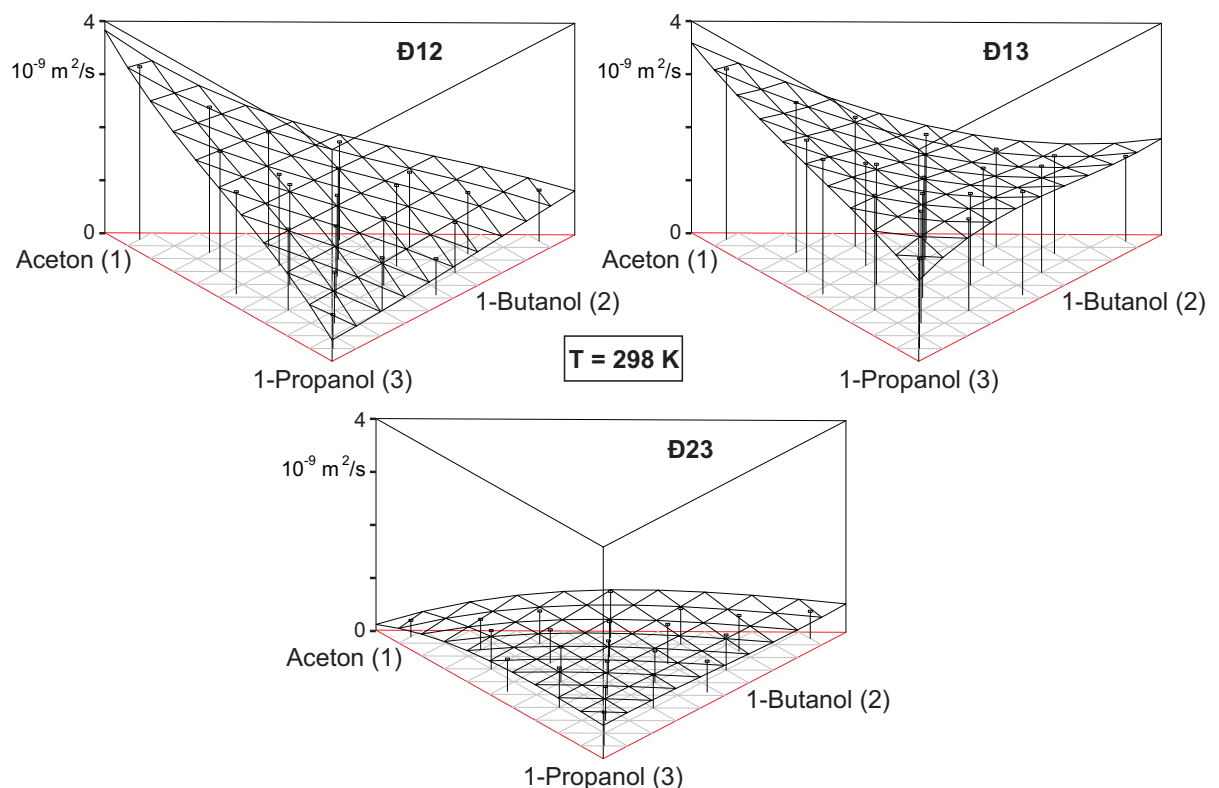


Abbildung 6.7: Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298 \text{ K}$

drei Koeffizienten zeigen mit annähernd planaren Verläufen eine äußerst geringe Konzentrationsabhängigkeit. An den binären Kanten ähneln die Flächenverläufe den binären Diffusionskoeffizientenverläufen (siehe Abb. 5.6 bis Abb. 5.8).

Wie schon bei den binären Untersystemen im Stoffsystem ABP ergibt eine Umrechnung zu Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ein sehr gutes Ergebnis. Anscheinend ist in diesem Stoffsystem die Genauigkeit der Anpassung des  $G^E$ -Modells relativ gut, so dass eine adäquate thermodynamische Beschreibung möglich ist. In diesem relativ schwach nicht-idealen Stoffsystem bringt die Verwendung des Maxwell-Stefan Modells daher fast mustergültige Ergebnisse.

### 6.2.3 Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol

Für das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol sind die drei ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten in Abb. 6.8 dargestellt. Obwohl zum vorhergehenden Stoffsystem nur eine Komponente, 1-Butanol, durch Wasser ersetzt wird, zeigt sich nun ein komplett anderes Bild. Generell kann eine relativ hohe Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten erkannt werden. Außerdem ist bei einzelnen Werten von  $D_{12}$  und  $D_{23}$  eine starke Differenz zur angepassten Fläche zu beobachten. Vor allem im Be-

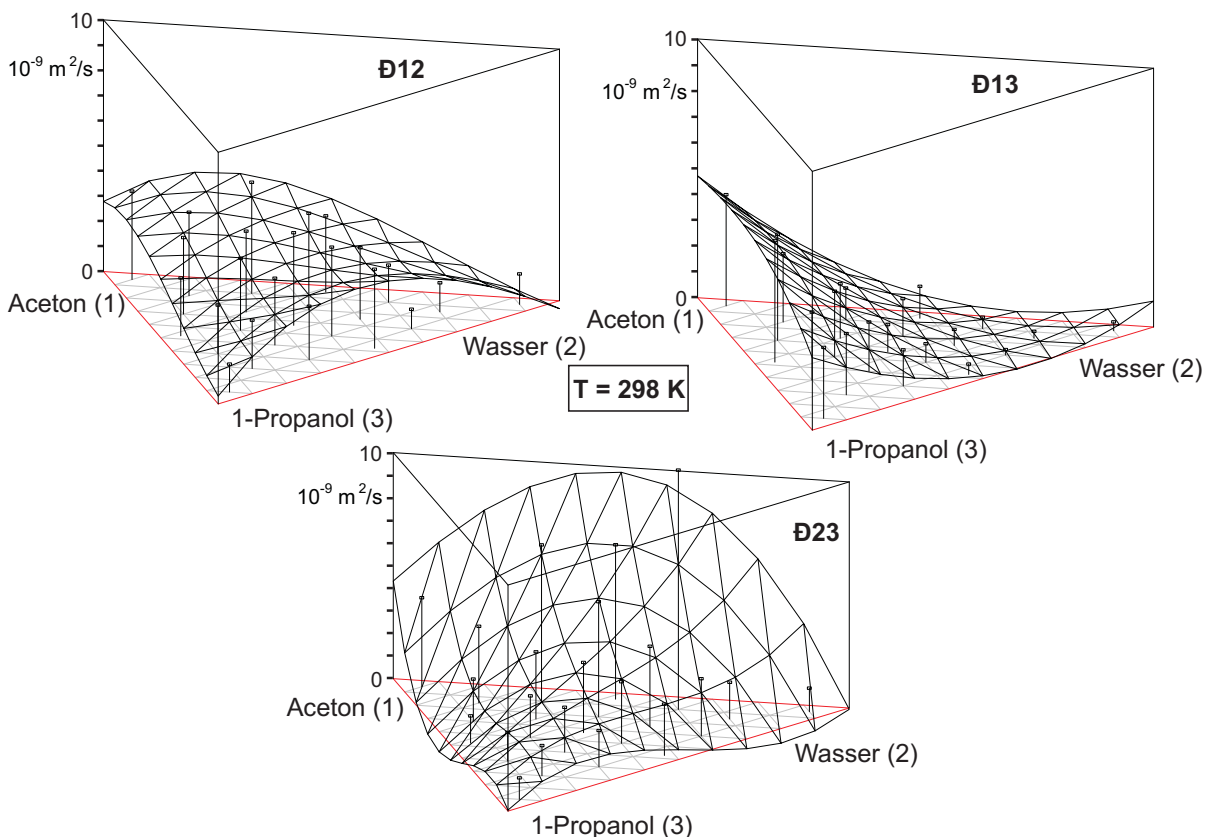


Abbildung 6.8: Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298\text{ K}$



reich höherer Wasserkonzentrationen unterscheiden sich die Werte der Diffusionskoeffizienten einiger benachbarter Versuchspunkte sehr deutlich. Schon das binäre Untersystem Wasser - 1-Propanol (Abb. 5.10) weist eine hohe Konzentrationsabhängigkeit des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten auf. Im ternären System zeigt der entsprechende Koeffizient  $D_{23}$  sogar noch deutlich stärkere Schwankungen. Dies lässt den Schluss zu, dass bei Verwendung von  $G^E$ -Modellparametern, die schon im binären System keine ausreichend genaue thermodynamische Beschreibung zulassen, auch im ternären System Verläufe mit großen Abweichungen die Folge sind.

Da die angepassten Flächen durch einzelne Ausreißer in ihrem Verlauf stark geprägt sind, kann aus einer Betrachtung der binären Kanten nur wenig Information gewonnen werden. Lediglich der Verlauf des Koeffizienten  $D_{13}$  kann in Bezug zum binären Koeffizienten gesetzt werden.

#### 6.2.4 Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

Eine Darstellung der ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan findet sich in Abb. 6.9. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim vorigen Stoffsystem. Zwei der ternären Koeffizienten,  $D_{12}$  und

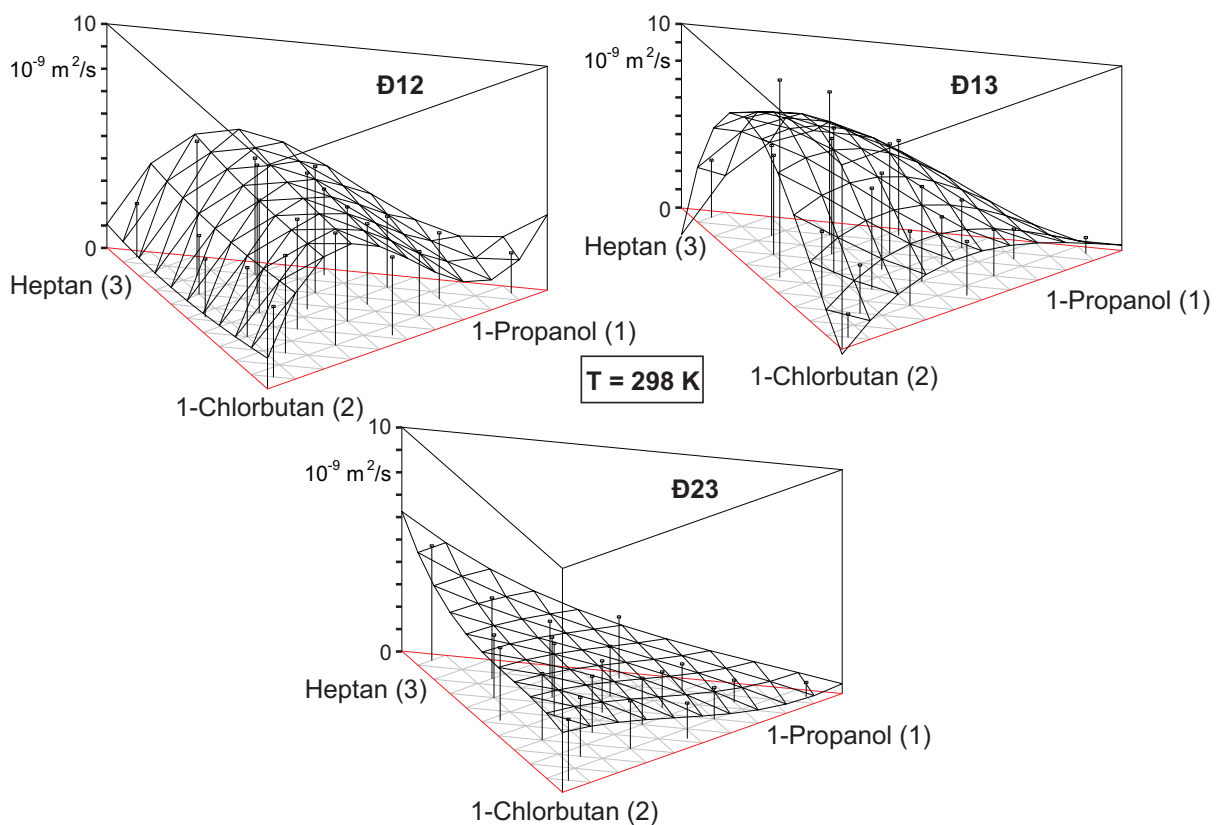


Abbildung 6.9: Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem 1-Propanol (1) - 1-Chlorbutan (2) - n-Heptan (3) bei  $T=298 \text{ K}$

$D_{13}$  weisen eine starke Konzentrationsabhängigkeit mit vereinzelt Ausreißern auf, der dritte Koeffizient  $D_{23}$  hingegen lässt sich durch eine annähernd planare Fläche darstellen. Eine Betrachtung der zugehörigen binären Untersysteme bestätigt die Erkenntnisse des vorhergehenden Stoffsystems AWP. Im Untersystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan (siehe Abb. 5.11) zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient starke Schwankungen und ein Maximum im mittleren Konzentrationsbereich. Der zugehörige ternäre Koeffizient  $D_{12}$  legt ein ähnliches Verhalten an den Tag. Der binäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient im Untersystem 1-Chlorbutan - Heptan (siehe Abb. 5.12) ist nur gering konzentrationsabhängig. Ebenso verhält sich der respektive ternäre Koeffizient  $D_{23}$ . Die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizientenverläufe der binären Untersysteme liefern damit bereits Hinweise auf die Konzentrationsabhängigkeit der ternären Koeffizienten.

### 6.3 Bewertung der ternären Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die ternären Fickschen und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für vier Stoffsysteme dargestellt. Ein Vergleich mit experimentellen Messungen aus der Literatur (KÄSHAMMER U.A. 1994) bestätigt die verwendete Messmethode.

#### 6.3.1 Ficksche Diffusionskoeffizienten

Für die Fickschen Diffusionskoeffizienten ist jeweils ein Koeffizientensatz dargestellt. Die Verläufe lassen sich hierbei relativ gut durch Flächen anpassen. Weitreichende Schlüsse können aus diesen Verläufen aufgrund der in Abschnitt 2.1 vorgestellten Problematik des Lösungsmittels beim Fickschen Gesetz nicht gezogen werden. Es zeigt sich jedoch, dass die Hauptdiffusionskoeffizienten in der Regel deutlich höhere Werte als die Kreuzdiffusionskoeffizienten annehmen.

#### 6.3.2 Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan

Die hier vorgestellten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten müssen im Vergleich zu den Fickschen Diffusionskoeffizienten differenziert betrachtet werden. Die Fickschen Koeffizienten resultieren direkt aus der Versuchsauswertung eines Experimentes. Lediglich das Lösungsmittel für die Darstellung der Ergebnisse ist frei gewählt. Wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, enthält aber jeder Satz die vollständigen Diffusionsinformationen. Die Umrechnung von ternären Fickschen zu Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten enthält mehr Freiheitsgrade. So sind neben dem Lösungsmittel bei den zugrundeliegenden Fickschen Koeffizienten auch das  $G^E$ -Modell für den thermodynamischen Korrekturfaktor  $\Gamma$  sowie die zugehörigen Parametersätze frei wählbar und haben damit Einfluss auf die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten [WILD 2003].

Wie im binären Fall sind die thermodynamischen Korrekturfaktoren  $\Gamma_{ij}$  abhängig vom verwendeten  $G^E$ -Modell sowie dem gewählten Parametersatz. In Abb. 6.10 sind die vier bei der Umrechnung verwendeten thermodynamischen Korrekturfaktoren für das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol gezeigt. Ideales Verhalten ( $\Gamma_{ii} = 1$  bzw.  $\Gamma_{ij} = 0$ ) wird durch die graue Grundfläche gekennzeichnet. Alle drei binären Gemische zeigen deutliche Abweichungen vom idealen Verhalten. Bei den beiden Zweistoffsystemen mit Wasser nimmt der binäre thermodynamische Korrekturfaktor teilweise Werte von unter 0,3 an. Im ternären System zeigen nur zwei der vier Korrekturfaktoren starke Abweichungen vom idealen Fall. Die größten Abweichungen sind bei  $\Gamma_{12}$  zu erkennen. Eine physikalische Interpretation ist ähnlich den ternären Fickschen Diffusionskoeffizienten nur schwer möglich. Schließlich sind alle vier Korrekturfaktoren von allen drei binären Parametersätzen und somit natürlich auch von der Komponente 1-Propanol abhängig.

Bei Verwendung eines anderen binären Parameterpaares verändern sich alle vier ternären Korrekturfaktoren. Die Abb. 6.11 zeigt die thermodynamischen Korrekturfaktoren des gleichen Stoffsystems, lediglich die binären Wilson-Parameter des Gemisches Aceton - Wasser wurden durch die bei GMEHLING UND ONKEN 1977 empfohlenen (siehe auch Abb. 5.14) ausgetauscht. Im direkten Vergleich sind die Unterschiede kaum auszumachen, bei genauerer Betrachtung ist erkennbar, dass z.B.  $\Gamma_{12}$  etwas höhere Werte annimmt. Auf die damit berechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten hat diese Änderung aber einen ungleich größeren Einfluss. Ein Vergleich der mit diesen Korrekturfaktoren berechneten Diffusionskoeffizienten und den in Abb. 6.8 dargestellten findet sich in Abb. 6.12. Bei den Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{23}$  zeigen sich deutliche Unterschiede. Der Diffusionskoeffizient von Aceton und Wasser  $D_{12}$  nimmt bei Berechnung mit den thermodynamischen Korrekturfaktoren aus Abb. 6.11 im Schnitt um 40% höhere Werte an. Das zugehörige binäre System Aceton - Wasser (siehe Abb. 5.14) zeigt ebenfalls höhere Werte des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten bei Verwendung dieses Wilson Parametersatzes. Auch für den Koeffizienten von Wasser und 1-Propanol  $D_{23}$  werden teilweise deutlich höhere Werte berechnet. So steigt der z.B. höchste Wert von  $10,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  auf  $14,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Eine Änderung der binären Wilson-Parameter von Aceton und Wasser wirkt sich also auf alle ternären Maxwell-Stefan Koeffizienten aus.

### 6.3.3 Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten

Im Hinblick auf die Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten sind die ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten besonders interessant. Präsentiert wird wiederum je ein Diffusionskoeffizientensatz pro Stoffsystem. Im Vergleich zu den Fickschen

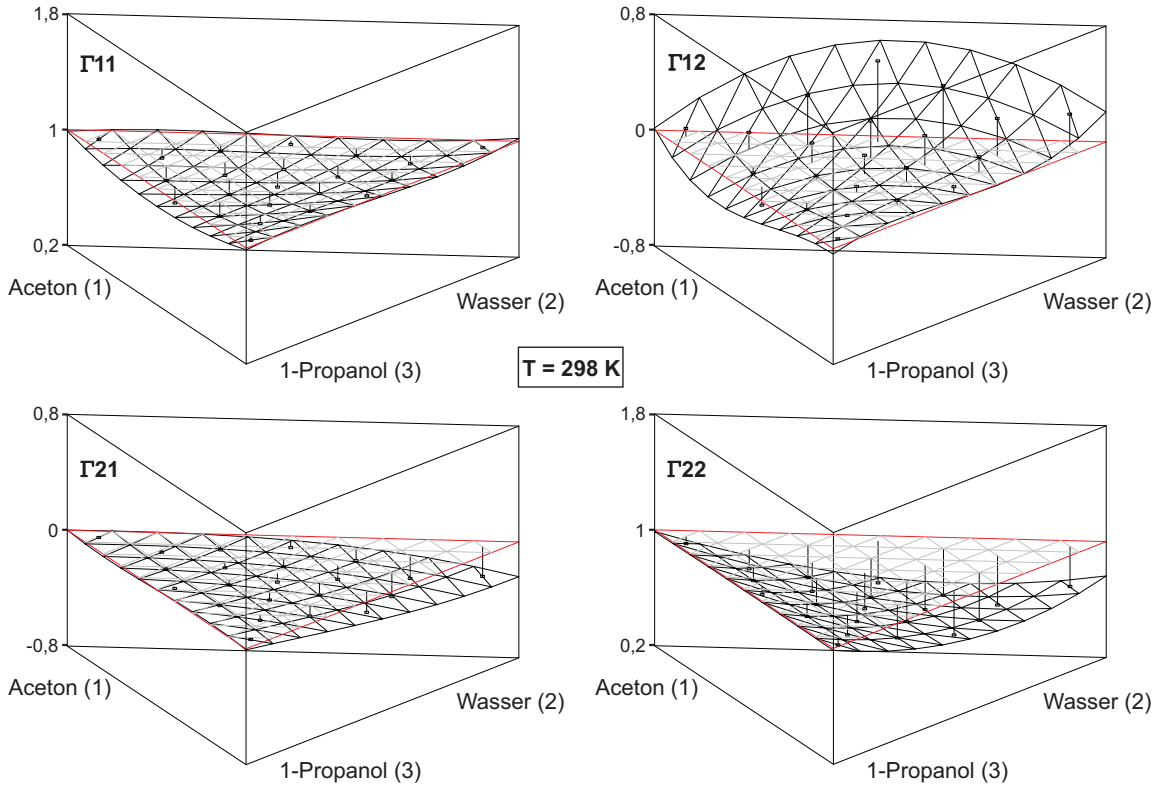


Abbildung 6.10: Thermodynamischer Korrekturfaktor (Wilson) im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol bei  $T=298\text{ K}$

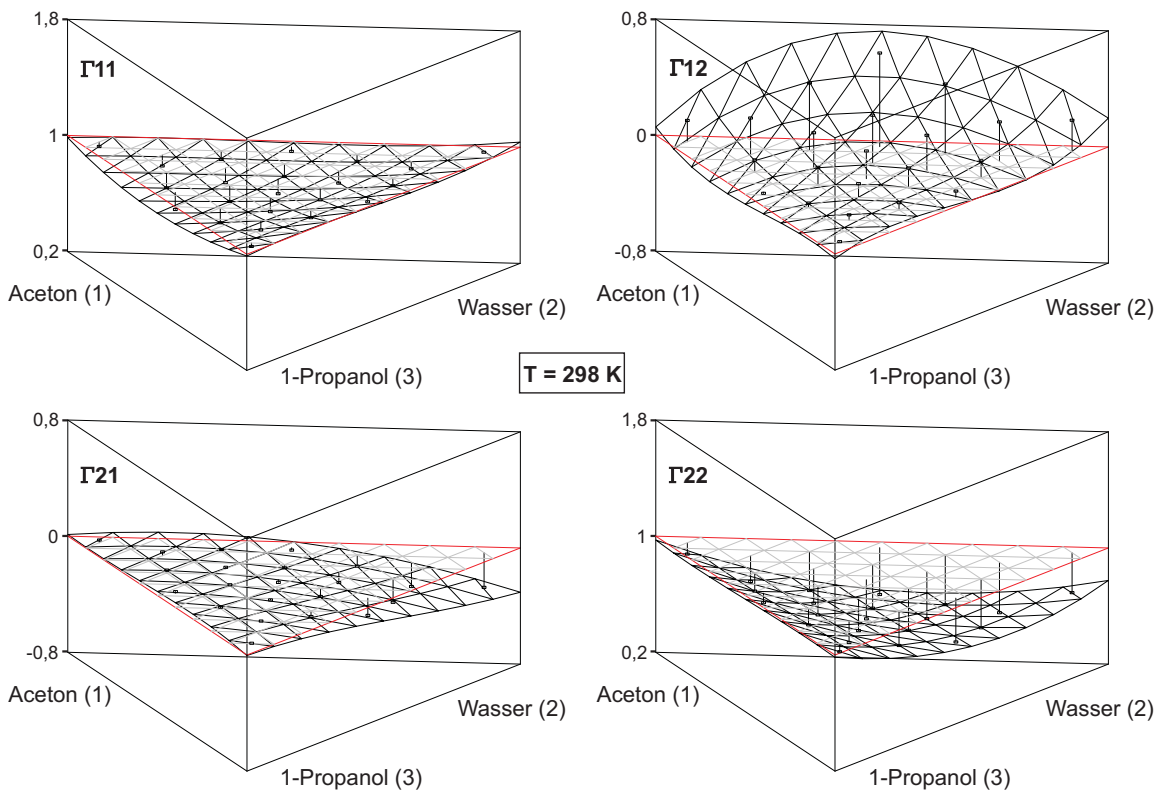


Abbildung 6.11: Thermodynamischer Korrekturfaktor (Wilson) im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol bei  $T=298\text{ K}$  bei modifiziertem Parametersatz Aceton - Wasser

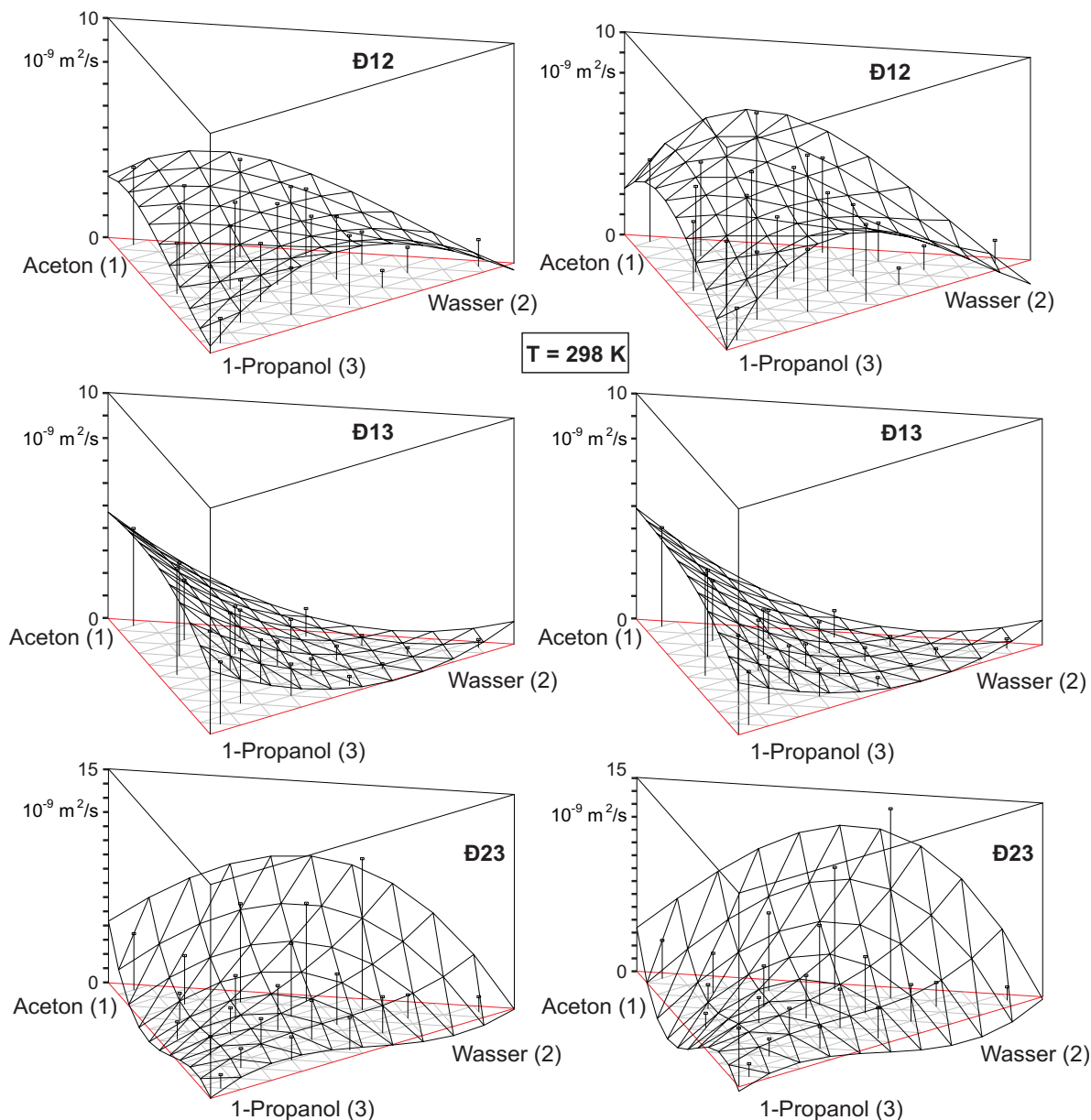


Abbildung 6.12: Vergleich der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten für das Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3) bei  $T=298\text{ K}$ ; links mit thermodynamischen Korrekturfaktoren aus Abb. 6.10 berechnet, rechts mit denen aus Abb. 6.11

Diffusionskoeffizienten bestehen hier einige größere Einschränkungen. Grundsätzlich ist zur Berechnung der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten eine Anpassung nötig, da die Fickschen Diffusionskoeffizienten zusammen mit den thermodynamischen Korrekturfaktoren im Regelfall nicht konsistent sind (siehe Abb. 2.3.1). Diese Anpassung verändert die Diffusionsinformation, eine Rückrechnung der aus der Anpassung gewonnenen Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten mit den gleichen Korrekturfaktoren führt zu veränderten Fickschen Diffusionskoeffizienten (die nun aber den Konsistenztest Gl. (2.24) erfüllen). Des Weiteren müssen bei der Umrechnung von Fick zu Maxwell-

Stefan neben dem Lösungsmittel der zugrundeliegenden Fickschen Diffusionskoeffizienten außerdem ein  $G^E$ -Modell und zugehörige Parameter ausgewählt werden. Unterschiedliche Kombinationen führen dabei zu einer Vielzahl an Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizientensätzen. Die Festlegung, dass in dieser Arbeit das selbe  $G^E$ -Modell mit den selben Parametern der binären Umrechnung verwendet wird, ist sinnvoll, um damit eine Vergleichbarkeit herstellen zu können. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die dargestellten Diffusionskoeffizienten nur im Zusammenhang mit den zugehörigen thermodynamischen Korrekturfaktoren für die Berechnung der Diffusion verwendet werden können.

Die vier untersuchten ternären Stoffsysteme haben alle eine unterschiedlich starke Abweichung vom thermodynamisch idealen Verhalten. Während Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol sowie Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol relativ nahe am idealen Verhalten liegen, zeigen die anderen beiden Systeme Aceton - Wasser - 1-Propanol und 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan starke Abweichungen vom idealen Verhalten. Dies ist schon an den geringen bzw. deutlichen Unterschieden zwischen den Fickschen und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten in den zugehörigen binären Untersystemen ersichtlich. Bei den ersten beiden Stoffsystemen MBP und ABP entsprechen die Verläufe der binären und ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten in etwa der Theorie (geringe Konzentrationsabhängigkeit). Die letzten beiden Stoffsysteme AWP und PCH sind jedoch von mehreren Ausreißern und unregelmäßigen Verläufen geprägt. Einen großen Einfluss hat hierbei der thermodynamische Korrekturfaktor, der für die Umrechnung benötigt wird. Gibt dieser das thermodynamische Verhalten nicht korrekt wieder, so weicht auch der damit errechnete Maxwell-Stefan Koeffizient vom realen Wert ab. Allerdings enthält die Kombination aus diesem thermodynamischen Korrekturfaktor mit diesem Maxwell-Stefan Koeffizienten näherungsweise trotzdem die gleiche Information für die Diffusion wie der ursprüngliche Ficksche Diffusionskoeffizient. Dies kann mit dem Vergleich in Abb. 6.13 belegt werden. Zur Berechnung der Diffusion sind ein Satz Maxwell-Stefan Koeffizienten sowie ein Satz an thermodynamischen Korrekturfaktoren nötig. Aus beiden lässt sich auch ein Satz Fickscher Diffusionskoeffizienten errechnen. Diese Umrechnung (siehe Gl. (2.23)) ist eindeutig, in den daraus berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten ist somit die Diffusionsinformation aus den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten und den zugehörigen Korrekturfaktoren enthalten. Ein Vergleich von aus Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten berechneten Fickschen Koeffizienten mit den experimentellen Werten für das Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol ist in Abb. 6.13 gezeigt. Zwei Sätze Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten wurden jeweils mit den zugehörigen thermodynamischen Korrekturfaktoren umgerechnet. In der Mitte ist die Umrechnung aus den in Abschnitt 6.2.3 präsentierten Koeffizi-

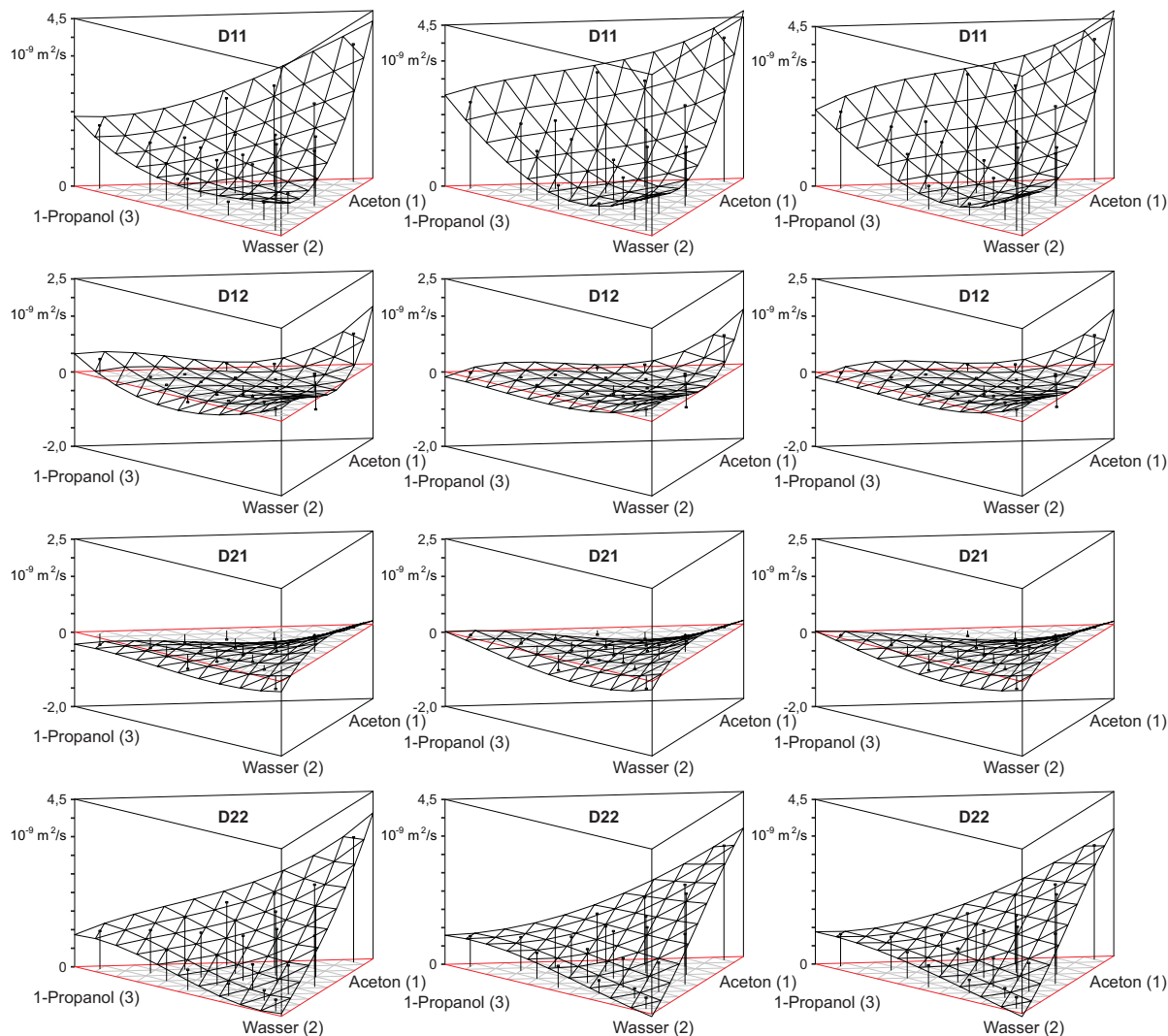


Abbildung 6.13: Vergleich der aus Maxwell-Stefan Koeffizienten (berechnet mit Korrekturfaktoren aus Abb. 6.10 (mitte) und aus Abb. 6.11 (rechts)) berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten mit den experimentellen Werten (links)

enten gezeigt, rechts findet sich die Umrechnung, die aus den Koeffizienten erstellt wurde, die mit dem Korrekturfaktor aus Abb. 6.11 berechnet wurden. Es zeigt sich, dass sich die Charakteristik der Verläufe der einzelnen Koeffizienten nur gering von der der experimentell ermittelten (links dargestellt) abweichen. Die Werte der Hauptkoeffizienten  $D_{11}$  und  $D_{22}$  weichen in der Regel um ca. 10% ab. Interessanterweise sind die Abweichungen zwischen zurückgerechneten Koeffizienten (mitte und rechts) sehr gering, während die zugehörigen Maxwell-Stefan Koeffizienten doch erhebliche Unterschiede aufweisen (siehe Vergleich in Abb. 6.12). Offenbar ist die Anpassung bei der Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan sehr sensitiv. Wird ein ungeeigneter Satz von Korrekturfaktoren allerdings zweimal bei der Umrechnung angewendet (Fick zu Maxwell-Stefan und zurück zu Fick), so kürzen sich die Fehler offenbar größtenteils heraus.

Zugleich lässt sich dadurch zeigen, dass die Verwendung des Maxwell-Stefan Modells zur Beschreibung der Diffusion nur dann sinnvoll ist, wenn zum Diffusionskoeffizientensatz auch ein passender Satz an thermodynamischen Korrekturfaktoren zur Verfügung steht. Mitunter ergeben sich dadurch stark konzentrationsabhängige Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten, die allerdings mit den zugehörigen Korrekturfaktoren trotzdem die richtigen Diffusionsinformationen wiedergeben.

Die verwendeten  $G^E$ -Modelle sind ursprünglich für die Berechnung des Dampf-flüssig-Gleichgewichts entwickelt worden. Für thermodynamisch unkomplizierte Stoffgemische liefert die Umrechnung von Fickschen zu Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten mit dem daraus berechneten thermodynamischen Korrekturfaktoren schwach Konzentrationsabhängige Verläufe. Bei thermodynamisch komplizierten Stoffsystemen ist ihre Genauigkeit aber offensichtlich nicht ausreichend. Somit wird im Korrekturfaktor der Einfluss der Thermodynamik auf die Triebkraft der Diffusion nur ungenügend genau erfasst und auch der Verlauf der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten weist eine starke Konzentrationsabhängigkeit auf.



---

## 7 Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten

---

Zur Berechnung und Auslegung von Stofftransportvorgängen ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffsysteme nötig. Aufgrund der Vielzahl der möglichen beteiligten Komponenten, der Komplexität der Mehrkomponentendiffusion und des hohen apparativen Aufwands bei der Diffusionskoeffizientenmessung sind in der Literatur nur für wenige Stofftransportvorgänge brauchbare experimentelle Daten vorhanden. In der Regel ist daher eine Vorausberechnung der Diffusionskoeffizienten nötig.

Betrachtet wird in diesem Kapitel die Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, von binären Diffusionskoeffizienten und von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den Letztgenannten, da diese auch Hauptaugenmerk der experimentellen Arbeit sind.

### 7.1 Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $D_{ij}^0$  stellen den Startpunkt für die Vorausberechnung der binären und der Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten dar. Fehler bei den Randkoeffizienten wirken sich somit auf alle weiteren Vorausberechnungen aus. Daher ist eine genaue Kenntnis dieser Werte nötig.

In Abschnitt 2.5.1 sind einige Korrelationen und zahlreiche weitere Quellen zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung angegeben. Für die untersuchten binären Stoffsysteme werden die Berechnungsgleichungen von WILKE UND CHANG 1955 (Gl. (2.27)), KING U. A. 1965 (Gl. (2.28)), HAYDUK UND MINHAS 1982 (Gl. (2.29)) und KOOIJMAN 2002 (Gl. (2.30)) angewendet. Die berechneten Werte werden mit den (extrapolierten) Randdiffusionskoeffizienten der binären Stoffsysteme (siehe Abschnitt 5.2) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Die untersuchten Stoffsysteme entstammen unterschiedlichen Klassifizierungen (polar, unpolar, wässrig, etc.). Das Ergebnis der Vorausberechnung der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zeigt ebenfalls ein sehr heterogenes Bild. Die besten Ergebnisse liefern die Ansätze von KING U. A. 1965 (Gl. (2.28)) und KOOIJMAN 2002

Tabelle 7.1: Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bei  $T=289\text{ K}$ . Vergleich experimentelle Messwerte mit Korrelationen

Gelöster Stoff $i$	in	Lösungsmittel $j$	$D_{ij}^0$ , gemessen [ $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ]	Wilke-Chang [ $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ]	King [ $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ]	Hayduk-Minhas [ $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ]	Kooijman [ $10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ]
Methanol	in	1-Propanol	0,68	0,91	0,81	1,05	0,84
Methanol	in	1-Butanol	0,48	0,79	0,66	0,89	0,69
1-Propanol	in	Methanol	1,37	2,21	1,96	2,06	2,06
1-Propanol	in	1-Butanol	0,40	0,53	0,55	0,71	0,54
1-Propanol	in	Aceton	3,17	3,90	3,58	3,72	4,23
1-Propanol	in	Wasser	1,10	1,20	1,13	1,17	1,04
1-Propanol	in	1-Chlorbutan	3,30	3,55	2,79	2,97	3,30
1-Butanol	in	Methanol	1,30	1,93	1,85	1,93	1,90
1-Butanol	in	1-Propanol	0,51	0,54	0,63	0,78	0,61
1-Butanol	in	Aceton	2,79	3,41	3,39	3,48	3,89
Aceton	in	1-Propanol	1,13	0,64	0,80	0,84	0,69
Aceton	in	1-Butanol	0,94	0,55	0,66	0,71	0,56
Aceton	in	Wasser	1,28	1,24	1,35	1,17	1,07
Wasser	in	1-Propanol*	0,68	1,51	0,86	1,52	0,70
Wasser	in	Aceton	5,08	9,54	4,63	6,76	4,43
1-Chlorbutan	in	1-Propanol	1,22	0,51	0,74	0,77	0,61
1-Chlorbutan	in	n-Heptan	3,31	3,37	3,70	3,11	3,53
n-Heptan	in	1-Chlorbutan	2,64	2,35	2,84	2,51	2,57

\* der angegebene Wert ist der Literatur entnommen (LEAIST UND DENG 1992)

(Gl. (2.30)). Der mittlere Fehler bei den untersuchten Stoffsystemen liegt bei beiden um ca. 25%. Dies ist deutlich höher als die in der Literatur angegebene mittlere Abweichung von ca. 10% [POLING U. A. 2001]. Der geringe Anteil an einfach zu beschreibenden Stoffgemischen (z.B. unpolare Gemische, n-Alkane) im Rahmen der vorliegenden Arbeit erklärt aber diesen Umstand. Beide Modelle benötigen nur Parameter, für die es eine große Datenbasis gibt. Somit sind sie universell einsetzbar.

Trotz guter Genauigkeit jedes einzelnen Vorausberechnungsmodells bei einigen Stoffsystemen treten bei Anwendung in anderen Systemen teilweise große Abweichungen zu den experimentell gemessenen Koeffizienten auf. Problematisch ist vor allem, dass ein Versagen der Vorausberechnung ohne experimentelle Vergleichswerte nicht direkt erkannt werden kann. Für die Vorausberechnung von binären und Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten wird daher die Verwendung von experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung empfohlen.

## 7.2 Binäre Diffusionskoeffizienten

Eine kleine Übersicht über Vorausberechnungsmodelle für binäre Diffusionskoeffizienten findet sich in Abschnitt 2.5.2. Ausgangspunkte für die Berechnung von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten sind in der Regel die Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Die Unterschiede der Berechnungsmodelle für binäre Diffusionskoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich liegen im Verlauf zwischen diesen Randpunkten. In der Literatur werden die arithmetische Mittelung (Gl. (2.32), linearer Verlauf) und die geometrische Mittelung (Gl. (2.33), Modell nach VIGNES 1966) am häufigsten empfohlen [DANNER UND DAUBERT 1983 bzw. TAYLOR UND KRISHNA 1993, POLING U. A. 2001].

An einigen untersuchten binären Gemischen werden diese beiden Modelle diskutiert. In Abb. 7.1 sind die Ergebnisse für das Stoffsystem Aceton - 1-Butanol zu sehen. Sowohl die experimentell gemessenen Fickschen Diffusionskoeffizienten als auch die daraus berechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten werden als Punkte gezeigt. Die beiden Vorausberechnungsmodelle (linearer Verlauf bzw. Vignes) sind als gestrichelte Linien dargestellt. Zusätzlich finden sich die daraus berechneten Verläufe für den Fickschen Diffusionskoeffizienten als strichpunktierte Linie. Die Umrechnung erfolgt dabei mit dem selben thermodynamischen Korrekturfaktor, der mit dem Wilsonmodell berechnet wird.

Für die Vorausberechnung im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol zeigt die Vignes-Gleichung das bessere Ergebnis. Im Bereich hoher 1-Butanolkonzentration liegen die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten fast exakt auf der Linie des geometrischen Mittels

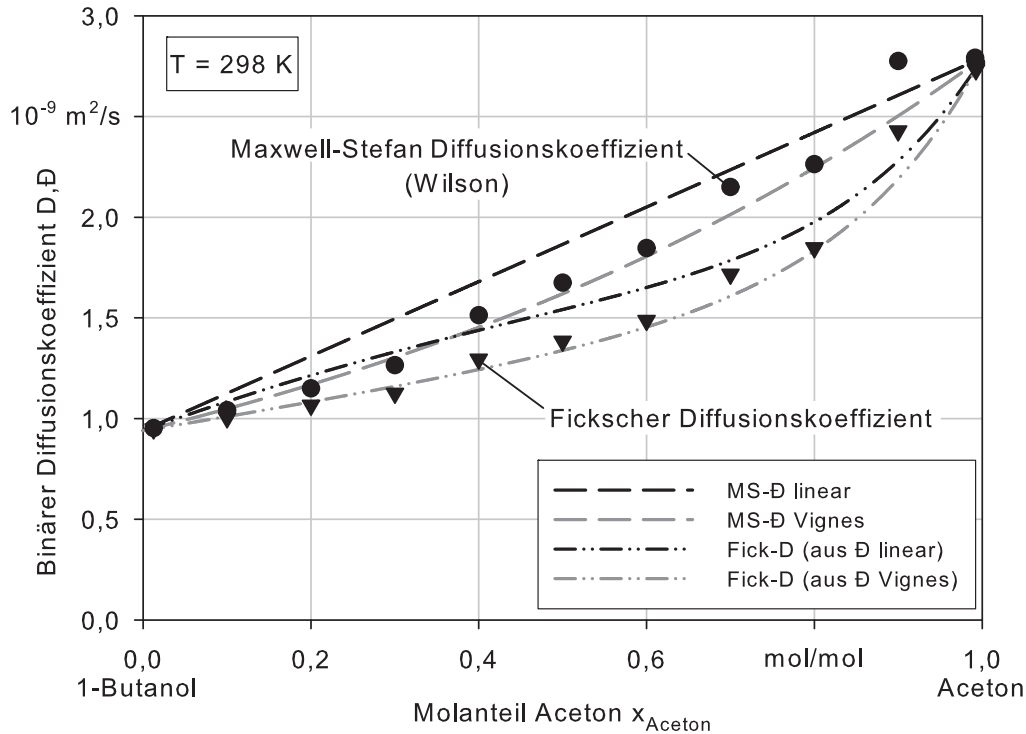


Abbildung 7.1: Vergleich der Vorausberechnung der binären Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Werten im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol bei  $T=298\text{ K}$

der Randdiffusionskoeffizienten. Folglich liegen auch die experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten auf der Kurve des Vorausberechnungsmodells nach Vignes, da für die Umrechnung der experimentellen Werte (von Fick zu Maxwell-Stefan) und der Vorausberechnung (von Maxwell-Stefan zu Fick) derselbe Thermodynamische Korrekturfaktor verwendet wird. Die Abweichungen bei höherer Acetonkonzentration lassen sich durch Messungenauigkeiten erklären.

Beim Stoffsystem Aceton - 1-Propanol (siehe Abb. 7.2) zeigt der lineare Vorausberechnungsansatz das bessere Ergebnis. Alle experimentellen Punkte liegen auf oder über der Kurve, die aus dem arithmetischen Mittel der Randdiffusionskoeffizienten berechnet wird. Da mit dem Modell nach Vignes generell niedrigere Werte berechnet werden, schneidet dieses in diesem Stoffsystem schlechter ab.

Im Stoffsystem Aceton - Wasser (siehe Abb. 7.3) ist das Ergebnis der Vorausberechnung beider Modelle in etwa gleich gut. Die Werte des aus den experimentellen Ergebnissen ermittelten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten liegen bei hohen Wasserkonzentrationen auf der Gerade des linearen Ansatzes, bei hohen Acetonkonzentrationen auf der Kurve des Vignes-Modells. Das gleiche Ergebnis zeigt sich folglich

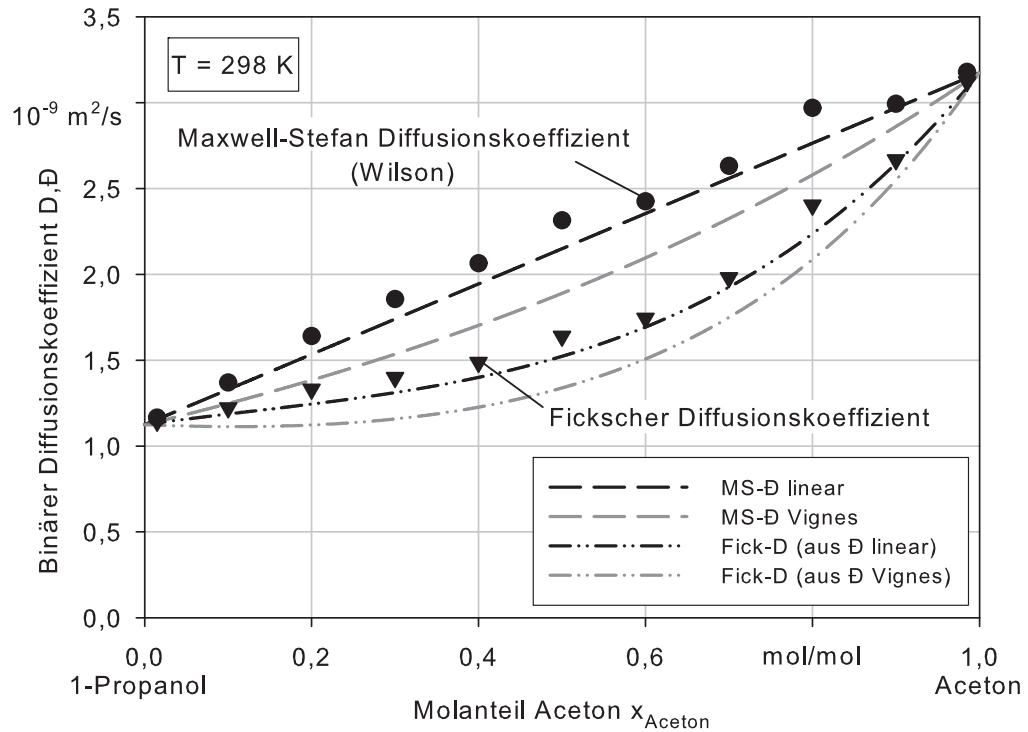


Abbildung 7.2: Vergleich der Vorausberechnung der binären Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Werten im Stoffsystem Aceton - 1-Propanol bei  $T=298 \text{ K}$

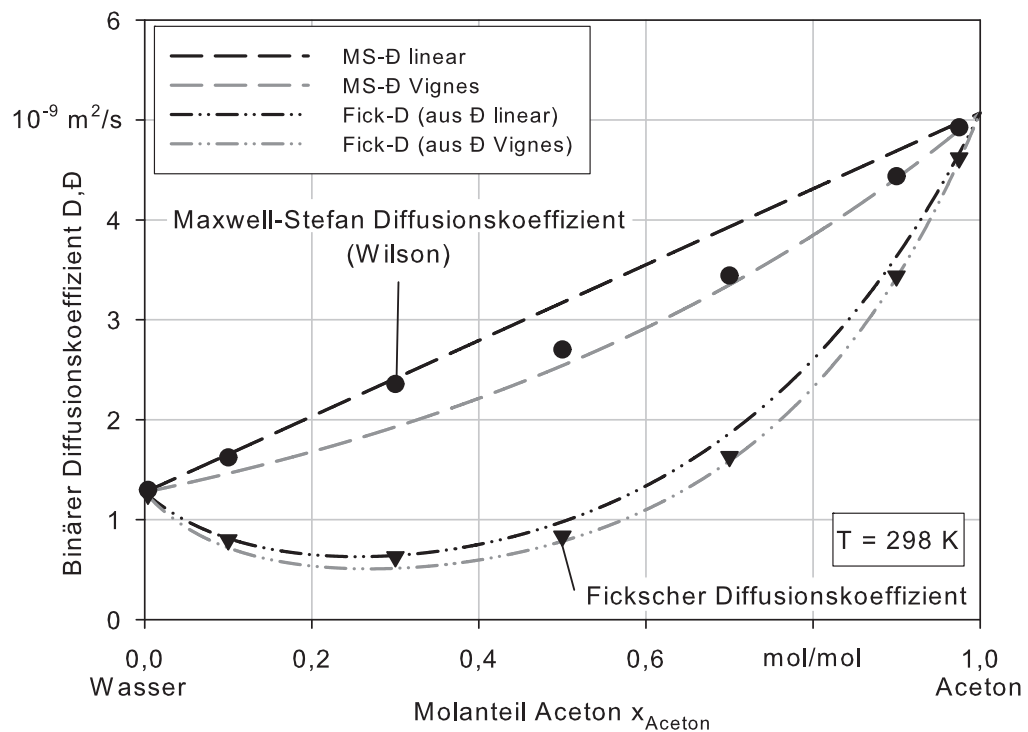


Abbildung 7.3: Vergleich der Vorausberechnung der binären Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Werten im Stoffsystem Aceton - Wasser bei  $T=298 \text{ K}$

auch bei den vorausberechneten Kurven für den Fickschen Diffusionskoeffizienten. Allerdings liegen hier die beiden Modelle sehr eng zusammen. Ursächlich dafür sind die geringen Werte des thermodynamischen Korrekturfaktors.

Besitzen die beiden Randdiffusionskoeffizienten ähnlich große Werte, so ist der Unterschied der beiden Berechnungsmodelle relativ gering. Ein Beispiel dafür ist das Stoffsystem Wasser - 1-Propanol (siehe Abb. 7.4). Da der thermodynamische Korrekturfaktor teilweise sehr geringe Werte annimmt, fallen die beiden vorausberechneten Kurven für den Fickschen Diffusionskoeffizienten fast zusammen. Die absoluten Abweichungen der Vorausberechnung gegenüber den experimentellen Messpunkten ist dabei nicht sehr hoch. Allerdings nimmt der Ficksche Diffusionskoeffizient sehr niedrige Werte an, relativ gesehen ist die Vorausberechnung somit ungenau. Dies zeigt sich beim Vergleich der berechneten Verläufe mit den Messpunkten für den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Hier schwanken die experimentellen Werte stark und liegen teilweise deutlich über oder unter den Ergebnissen der Vorausberechnung.

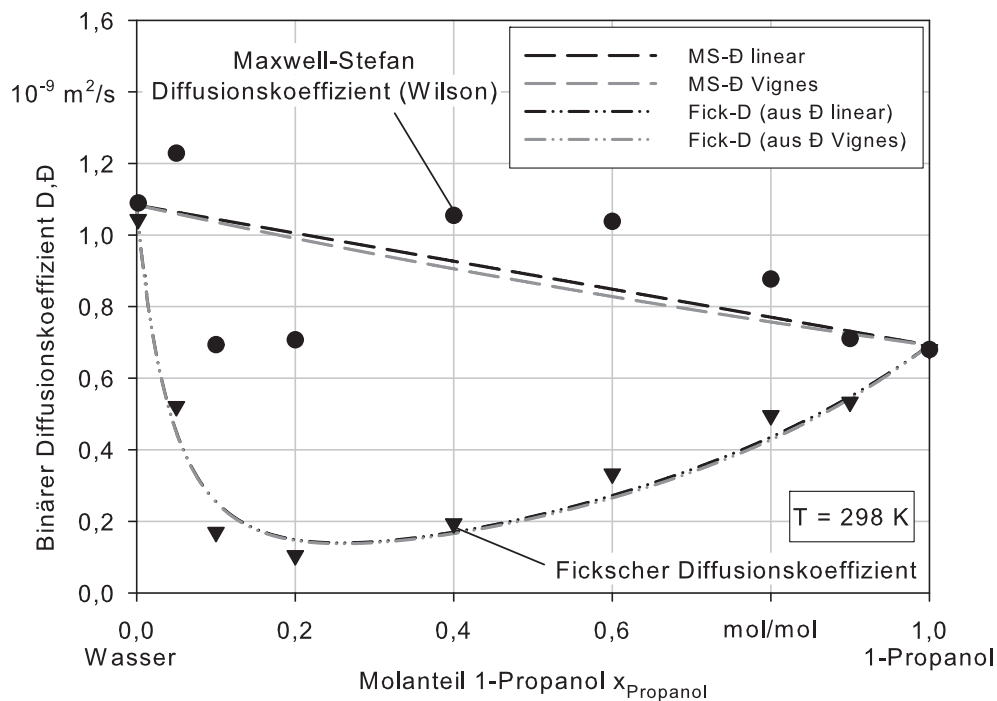


Abbildung 7.4: Vergleich der Vorausberechnung der binären Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Werten im Stoffsystem Wasser - 1-Propanol bei  $T=298\text{ K}$

Bei isolierter Betrachtung der experimentellen Messpunkte des Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist es fraglich, ob überhaupt ein Berechnungsmodell diese Werte wiedergeben kann. Auch eine Modifikation der betrachteten Modelle mit z.B. einer Viskositätskorrektur [z.B. HARTLEY UND CRANK 1949, LEFFLER UND CULLINAN 1970] kann diesen Verlauf nicht ermitteln.

An diesem Beispiel lässt sich verdeutlichen, dass der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient immer im Kontext mit dem zugehörigen thermodynamischen Korrekturfaktor gesehen werden muss. Darin liegt auch die große Schwachstelle der Vorausberechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten über Modelle die den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient beschreiben. Der Erfolg hängt maßgeblich von einer genauen thermodynamischen Beschreibung des Stoffsystems ab. Wird der Realanteil der molaren freien Enthalpie nicht genau genug durch das verwendete  $G^E$ -Modell wiedergegeben, so ist höchstwahrscheinlich auch dessen zweite Ableitung, der thermodynamische Korrekturfaktor  $\Gamma_{ij}$ , fehlerbehaftet. Dies kann bedeuten, dass z.B. die Vignes-Gleichung sehr wohl korrekt den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten berechnet. Nur kann unter Verwendung des thermodynamischen Korrekturfaktors, der mit einem unzureichenden  $G^E$ -Modell ermittelt wird, dadurch nicht der tatsächliche Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten vorausberechnet werden.

Eine grundlegende Untersuchung der Vorausberechnung binärer Diffusionskoeffizienten ist nicht Ziel dieser Arbeit. Deswegen beschränkt sich dieser Abschnitt auf die Anwendung der beiden vorgestellten Modelle in einigen der binären Stoffsystemen. In der Literatur finden sich Arbeiten, die sich ausführlicher mit der binären Vorausberechnung beschäftigen (z.B. DULLIEN UND ASFOUR 1985, BOSSE UND BART 2006).

Für Gemische, die sich thermodynamisch nahezu ideal verhalten, liefern beide vorgestellten Modelle gute Resultate bei der Vorausberechnung. Eine bevorzugte Anwendung eines der beiden Modelle wird daher nicht empfohlen. Allerdings hängt der Erfolg dabei auch immer von der Güte der verwendeten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdatensätze für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors ab. Da bei diesem Ungenauigkeiten in stark nicht-idealen Gemischen zu erwarten sind, kann es dadurch auch zu großen Fehlern bei der Vorausberechnung der binären Diffusionskoeffizienten in diesen Stoffsystemen kommen. Für eine zuverlässige Vorausberechnung von binären Diffusionskoeffizienten ist eine experimentelle Bestimmung der Randdiffusionskoeffizienten empfehlenswert. Da die Berechnungsmethoden bei diesen gelegentlich zu sehr starken Abweichungen führt (siehe Abschnitt 7.1, [POLING U. A. 2001]), würden diese jegliche Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten im konzentrierten Gemisch scheitern lassen.

### 7.3 Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten

In Abschnitt 2.5.3 wird ein Überblick der in der Literatur vorhandenen Vorausberechnungsmodelle für Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten gegeben. Zwar gibt es einige Ansätze zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten, allerdings zeigen

diese sehr große Abweichungen von experimentellen Werten [WILD 2003]. In dieser Arbeit werden daher nur Vorausberechnungsmodelle für Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten anhand der untersuchten ternären Stoffsysteme evaluiert. Unter Verwendung der thermodynamischen Korrekturfaktoren  $\Gamma_{ij}$  können diese dann mittels des Gleichungssystems Gl. (2.23) in Ficksche Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden.

### 7.3.1 Untersuchte Vorausberechnungsmodelle

Die folgenden untersuchten Vorausberechnungsmodelle (siehe Abschnitt 2.5.3, Gl. (2.34)-(2.37)) basieren alle auf der von WESSELINGH UND KRISHNA 1990 vorgestellten Erweiterung der binären Vignes-Gleichung:

$$D_{ij} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow I})^{x_j} \cdot (D_{ij}^{x_i \rightarrow I})^{x_i} \cdot (D_{ij}^{x_k \rightarrow I})^{x_k} \quad (7.1)$$

In dieser Gleichung ist der dritte Koeffizient  $D_{ij}^{x_k \rightarrow I}$  unbekannt. WESSELINGH UND KRISHNA 1990 schlagen dafür folgenden Zusammenhang vor:

$$D_{ij}^{x_k \rightarrow I} = (D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow I})^{1/2} \quad (7.2)$$

In diesem Fall besitzt die dritte Komponente  $k$  keinen Einfluss auf den ternären Koeffizienten  $D_{ij}$ . In allen ternären Stoffsystemen mit den Komponenten  $i$  und  $j$  hätte  $D_{ij}$  den gleichen Verlauf.

KOOIJMAN UND TAYLOR 1991 verwenden für den dritten Koeffizienten das geometrische Mittel aus den Randdiffusionskoeffizienten  $D_{ik}^{x_k \rightarrow I}$  und  $D_{jk}^{x_k \rightarrow I}$ :

$$D_{ij}^{x_k \rightarrow I} = (D_{ik}^{x_k \rightarrow I} \cdot D_{jk}^{x_k \rightarrow I})^{1/2} \quad (7.3)$$

Hierin ist der ternäre Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  somit auch von den binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ik}$  und  $D_{jk}$  abhängig.

RUTTEN 1992 baut auf dem Modell von WESSELINGH UND KRISHNA 1990 auf und berücksichtigt den Einfluss der Komponente  $k$  durch eine Viskositätskorrektur:

$$D_{ij}^{x_k \rightarrow I} = \left( D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \cdot \frac{\sqrt{\eta_i \cdot \eta_j}}{\eta_k} \right)^{1/2} \quad (7.4)$$

Dieses Modell benötigt neben Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung somit noch Reinstoffdaten in Form von dynamischen Viskositäten  $\eta_i$ .



Im Rahmen dieser Arbeit wird als Alternative noch ein viertes Modell vorgestellt [REHFELDT UND STICHLMAIR 2007]:

$$D_{ij}^{x_k \rightarrow l} = \left( D_{ij}^{x_j \rightarrow l} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow l} \cdot D_{ik}^{x_k \rightarrow l} \cdot D_{jk}^{x_k \rightarrow l} \right)^{1/4} \quad (7.5)$$

Dies ist ein Mittelweg zwischen den Modellen von WESSELINGH UND KRISHNA 1990 und KOOIJMAN UND TAYLOR 1991. Im Vergleich zum ersten Modell (Gl. (7.2)) besitzt Komponente  $k$  zwar einen Einfluss, dieser ist aber nicht so stark ausgeprägt wie im zweiten Modell (Gl. (7.3)). Im Gegensatz zum Letzteren ist der ternäre Diffusionskoeffizient von  $i$  und  $j$  bei unendlicher Verdünnung in  $k$  aber nicht ausschließlich von den binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ik}^{x_k \rightarrow l}$  und  $D_{jk}^{x_k \rightarrow l}$  abhängig.

In Abb. 7.5 ist ein Vergleich der vier Vorausberechnungsmodelle anhand eines konkreten Beispiels gezeigt. Für das Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol sind die Ergebnisse der Modelle für den Koeffizienten von Aceton und 1-Propanol  $D_{13}$  und der experimentell ermittelte Verlauf (Mitte) dargestellt.

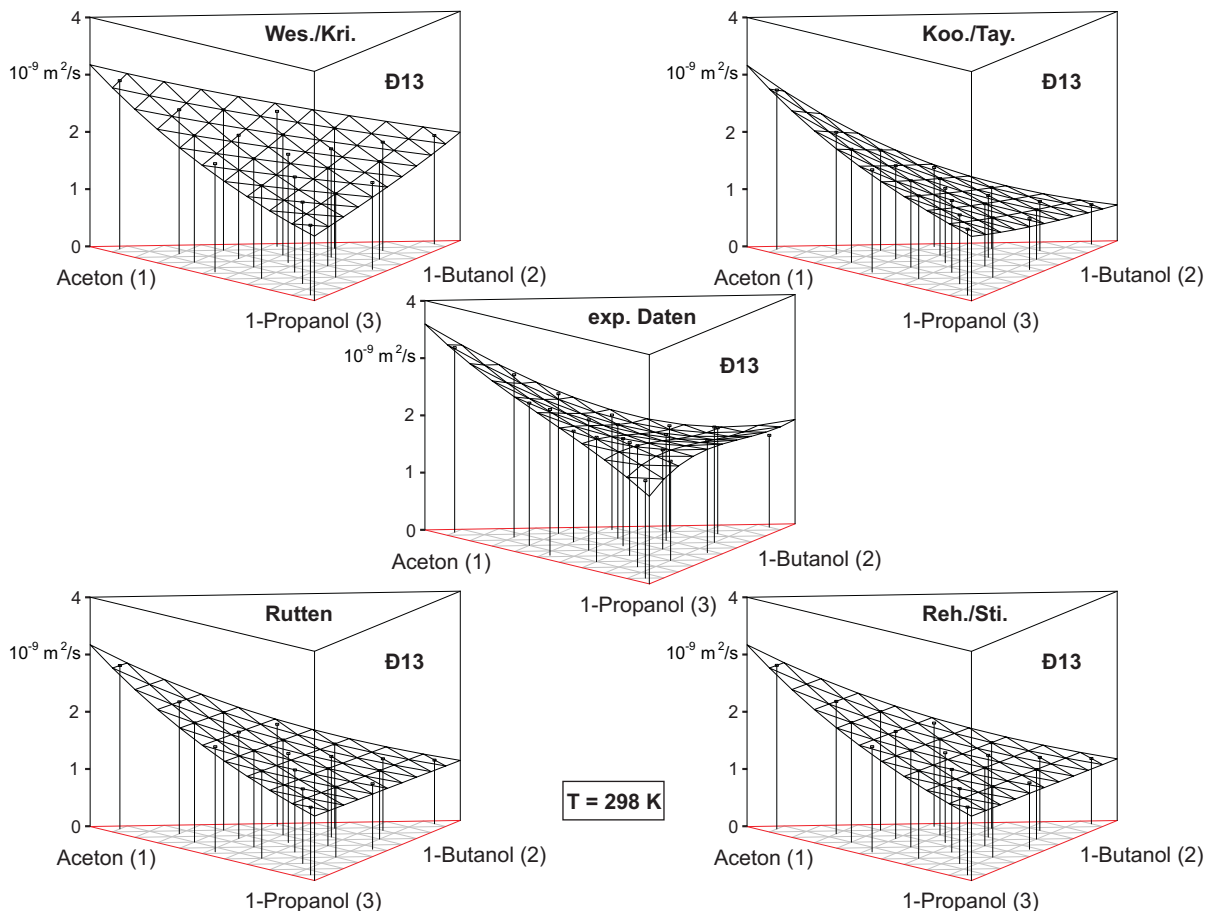


Abbildung 7.5: Vergleich der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle anhand des Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Propanol im Stoffsystem APB

Oben links ist das Ergebnis des Modells von WESSELINGH UND KRISHNA 1990 (Wes./Kri.) gezeigt. Hier ist ersichtlich, dass es sich dabei um eine horizontale Extrapolation der Vignes-Gleichung in den ternären Konzentrationsraum handelt. Wird von einem beliebigen Punkt im Konzentrationsdreieck ein Lot auf die binäre Kante von Aceton und 1-Propanol gefällt, so entspricht der Wert des ternären Diffusionskoeffizienten dem binären an dieser Stelle. Somit ist sofort ersichtlich, dass dies für jedes Stoffsystem mit Aceton und 1-Propanol gilt. Der ternäre Diffusionskoeffizient ist also unabhängig von der dritten Komponente. Als weitere Besonderheit zeigt dieses Vorausberechnungsmodell als maximalen und minimalen Wert immer die Ecken der beiden Reinstoffe des Diffusionskoeffizienten (hier Aceton und 1-Propanol). Alle anderen Modelle liefern für dieses Stoffsystem den niedrigsten Wert bei reinem 1-Butanol. Das Modell von WESSELINGH UND KRISHNA 1990 berechnet an dieser Stelle aber zwangsläufig das geometrische Mittel aus den Werten bei reinem Aceton und reinem 1-Propanol. Für den dargestellten Fall,  $D_{13}$  im Stoffsystem ABP, liefert dieses Modell allerdings das beste Ergebnis. Es zeigt sowohl die geringste minimale sowie geringste maximale Abweichung von den experimentellen Werten.

Ein anderes Bild bietet das in Abb. 7.5 oben rechts dargestellte Ergebnis des Modells von KOOIJMAN UND TAYLOR 1991 (Koo./Tay.). Da die binären Diffusionskoeffizienten von Aceton bzw. 1-Propanol bei unendlicher Verdünnung in 1-Butanol deutlich geringere Werte als die des binären Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Propanol annehmen, wird der minimale Wert des ternären Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Propanol bei reinem 1-Butanol berechnet. Die Neigung der berechneten Fläche ähnelt der des experimentellen Diffusionskoeffizienten am meisten, allerdings liegen die mit dem Modell von KOOIJMAN UND TAYLOR 1991 berechneten Koeffizienten hier durchgehend deutlich unter den experimentellen Werten. Dadurch hat dieses Vorausberechnungsmodell für diesen speziellen Koeffizienten die größte durchschnittliche Abweichung.

Die Modelle von REHFELDT UND STICHLMAIR 2007 (Reh./Sti.) und von RUTTEN 1992 (Abb. 7.5 unten rechts bzw. unten links) liefern für den ternären Diffusionskoeffizienten von Aceton und 1-Propanol im Stoffsystem ABP ein nahezu identisches Ergebnis. Dieses stellt sich in etwa als Mittelweg zwischen den Ergebnissen der vorhergehenden beiden Modelle dar. Während dies beim ersteren (Reh./Sti.) durch die geometrische Mittelung zwangsläufig ist, liegt das bei letzteren (Rutten) an den Verhältnissen der dynamischen Reinstoffviskositäten der beteiligten Komponenten. Da 1-Butanol die höchste Viskosität im Stoffsystem ABP aufweist, wird dadurch in der Ecke von reinem 1-Butanol ein dementsprechend niedriger Wert für den ternären Koeffizienten von Aceton

und 1-Propanol berechnet. Wie in der Abbildung bereits ersichtlich, liegen die beiden Modelle bei der mittleren Abweichung von den experimentellen Werten in etwa gleich auf.

### 7.3.2 Vergleich der Modelle in den untersuchten Stoffsystemen

Die Eignung eines Vorausberechnungsmodells für die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten in einem bestimmten Stoffsystem lässt sich anschaulich mittels eines Parity-Plots darstellen. Die verschiedenen Modelle sind durch die Farbe gekennzeichnet (Wes./Kri.: weiß, Koo./Tay.: hellgrau, Rutten: dunkelgrau, Reh./Sti.: schwarz), die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten durch Symbole. Zudem sind die relativen mittleren Abweichungen der einzelnen Vorausberechnungsmodelle von den aus den Fickschen Diffusionskoeffizienten angepassten Maxwell-Stefan Koeffizienten angegeben.

#### Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

Für das Stoffsystem MBP ist dieses Diagramm in Abb. 7.6 dargestellt. Das Modell Wes./Kri. liefert hier das beste Ergebnis, knapp gefolgt von Reh./Sti.. Eine etwas größere Abweichung wird beim Modell von Rutten berechnet, am schlechtesten schneidet bei diesem Stoffsystem das Modell von Koo./Tay. ab. Bei genauerer Betrachtung des Dia-

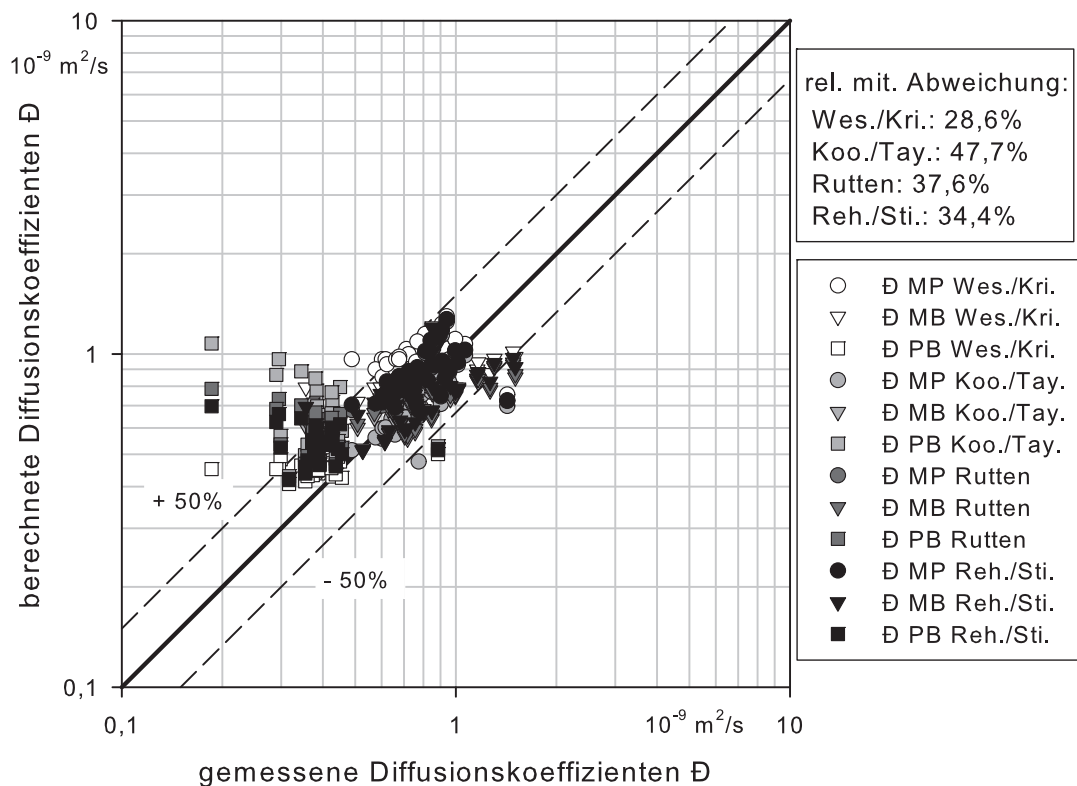


Abbildung 7.6: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem Methanol - 1-Butanol - 1-Propanol

gramms fallen mehrere Aspekte auf. Grundsätzlich konzentrieren sich die Punkte um die Diagonale, was darauf hinweist, dass eine Vorausberechnung möglich ist. Größere Abweichungen finden sich vor allem im linken Teil, d.h. die Koeffizienten, die kleine Werte aufweisen, werden tendenziell zu hoch berechnet. Dies ist vor allem beim Koeffizienten  $D_{PB}$  von 1-Propanol und 1-Butanol der Fall. Bemerkenswert ist an dieser Stelle die farbliche Auffächerung. Hellgrau (Koo./Tay.) liegt am höchsten, hellgrau (Rutten) etwas darunter, schwarz (Reh./Sti.) noch weiter unten, am nächsten der Diagonale kommt weiß (Wes./Kri.). Dies ist auch die Reihenfolge bei der relativen mittleren Abweichung. Da die Unterschiede zwischen Berechnung und experimentellen Werten hier so gravierend sind, ist die Güte der Vorausberechnung bei diesem Koeffizienten auch für das Gesamtergebnis entscheidend. Werden nur die beiden anderen Koeffizienten betrachtet, so dreht sich die Reihenfolge der besten Vorausberechnungsmodelle komplett um und das Modell Wes./Kri. liefert das schlechteste Vorausberechnungsergebnis während die Berechnung nach Koo./Tay. am besten abschneidet.

Anhand des Koeffizienten  $D_{PB}$  von 1-Propanol und 1-Butanol können auch die Strukturen der unterschiedlichen Modelle nochmals veranschaulicht werden. Das Modell von Koo./Tay. hat als wesentliche Einflussgröße die binären Diffusionskoeffizienten von 1-Propanol bzw. 1-Butanol bei unendlicher Verdünnung in Methanol. Diese nehmen an dieser Stelle ihren jeweils maximalen Wert an. Die experimentellen Werte nehmen bei steigender Methanolkonzentration aber tendenziell ab. Der Verlauf der Vorausberechnung steht damit im Gegensatz zum Verhalten des experimentell gemessenen ternären Diffusionskoeffizienten. Beim Modell von Rutten wird der ternäre Koeffizient von 1-Propanol und 1-Butanol bei hohen Methanolkonzentrationen von der Viskositätskorrektur geprägt. Methanol hat eine deutlich geringere Viskosität als die beiden Alkohole, daher ergeben sich in der Vorausberechnung steigende Werte für den Diffusionskoeffizienten  $D_{PB}$  bei hohen Methanolkonzentrationen. Somit ist auch die Viskositätskorrektur für die Vorausberechnung dieses Koeffizienten in dieser Hinsicht kontraproduktiv. Beim Modell von Wes./Kri. hat die dritte Komponente keinen Einfluss, der ternäre Koeffizient orientiert sich damit an den in diesem Fall relativ niedrigen Werten des binären Koeffizienten. Für den betrachteten Diffusionskoeffizienten  $D_{PB}$  liefert dies das beste Ergebnis. Allerdings ist die Vorausberechnung der anderen beiden ternären Koeffizienten schlechter als bei allen anderen Modellen. Das Modell Reh./Sti. zeigt zwar auch deutliche Abweichungen von den experimentellen Werten bei der Vorausberechnung von  $D_{PB}$ , diese sind aber geringer als die der anderen beiden Modelle mit Einfluss der dritten Komponente. Im Vergleich zum Modell von Koo./Tay. halten sich die Differenzen zu den gemessenen Werten von  $D_{PB}$  durch die Einbeziehung der binären Randdiffusionskoeffizienten von 1-Propanol und 1-Butanol in die Berechnung

des ternären Koeffizienten bei unendlicher Verdünnung in Methanol im Rahmen. Zudem liefert es auch für die anderen beiden ternären Koeffizienten ein passables Ergebnis. Auch die Viskositätskorrektur beim Modell von Rutten zeigt bei hohen Methanolanteilen stärkere Abweichungen als das Modell Reh./Sti..

### Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

Ein relativ ähnliches Bild zeigt sich beim Vergleich der Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem ABP (siehe Abb. 7.7). Ein Großteil der Symbole liegt sehr nahe an der Diagonalen und zeigt damit eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten. Auch in diesem Stoffsystem ist eine Vorausberechnung der Diffusionskoeffizienten grundsätzlich möglich. Die größten Abweichungen treten hier ebenfalls beim ternären Koeffizienten von 1-Propanol und 1-Butanol auf. Insgesamt schneidet bei diesem Stoffsystem das Modell von Reh./Sti. am besten ab. Die relativen mittleren Abweichung von den Modellen von Wes./Kri. und Rutten sind aber nur unwesentlich größer. Die Fehlerquote des Modells von Koo./Tay. liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie beim vorangegangenen Modell. Beim Koeffizienten  $D_{PB}$  (quadrati-

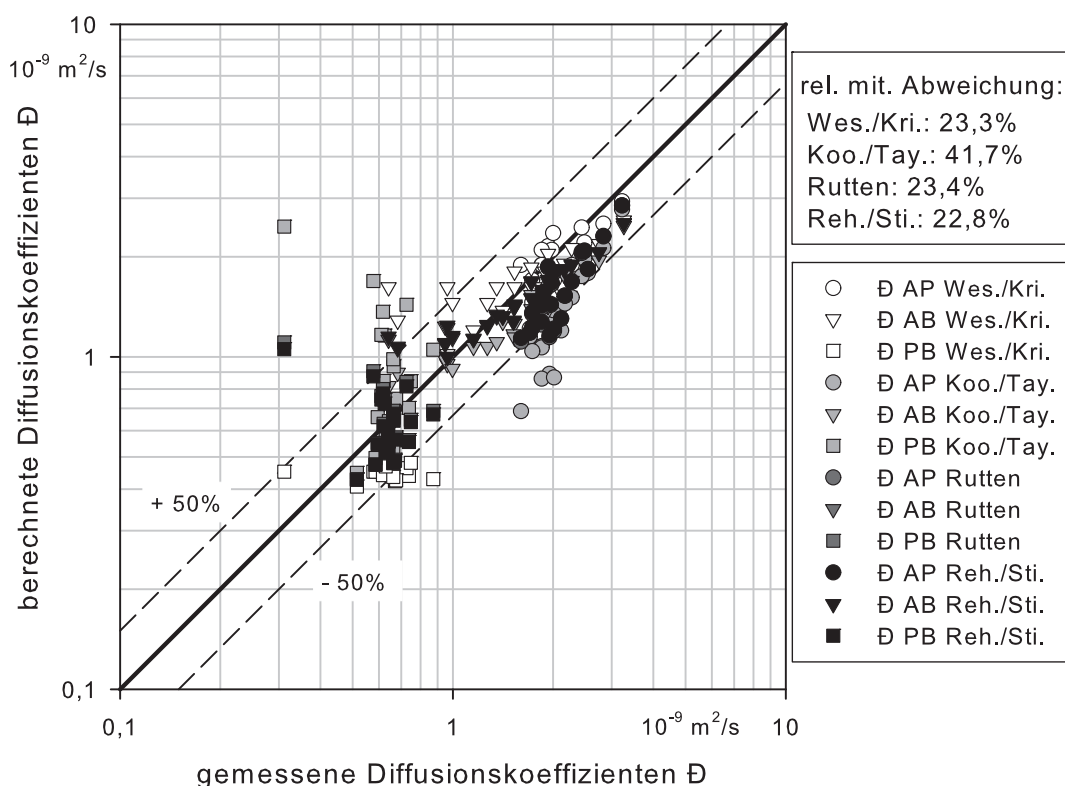


Abbildung 7.7: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol

sche Symbole) ist wieder eine ähnliche Auffächerung der Ergebnisse der verschiedenen Modelle zu beobachten. Allerdings liegt das Modell von Wes./Kri. beim Koeffizienten  $D_{PB}$  dieses Stoffsystems tendenziell zu niedrig.

### Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol

Das Ergebnis der Vorausberechnung im Stoffsystem AWP (siehe Abb. 7.8) ist hingegen ernüchternd. Hier zeigen alle vier Modelle große Abweichungen. Die Punkte im Parity-Plot sind über das gesamte Diagramm verteilt, eine Häufung an der Diagonalen ist nicht ersichtlich. Die geringste relative Abweichung weist das Modell von Koo./Tay. auf, allerdings ist diese mit 61,8% schon sehr hoch. Bei diesem Ergebnis stellt sich die Frage, ob die Modelle tatsächlich zur Vorausberechnung ungeeignet sind, oder ob den dem Vergleich zugrunde liegenden Werten nicht zu trauen ist. Diese beruhen auf experimentell gemessenen Fickschen Diffusionskoeffizienten und dem thermodynamischen Korrekturfaktor, der aus einer Anpassung an Dampf-flüssig-Gleichgewichtsmessungen berechnet wird. Schon bei der Darstellung der ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 6.8) fällt deren stark konzentrationsabhängiges Verhalten auf. Es ist ersichtlich, dass sich dieses nicht durch die mathematisch simplen Vorausberechnungsmodelle wiedergegeben werden kann. Anhand dieses Stoffsystems zeigt sich die

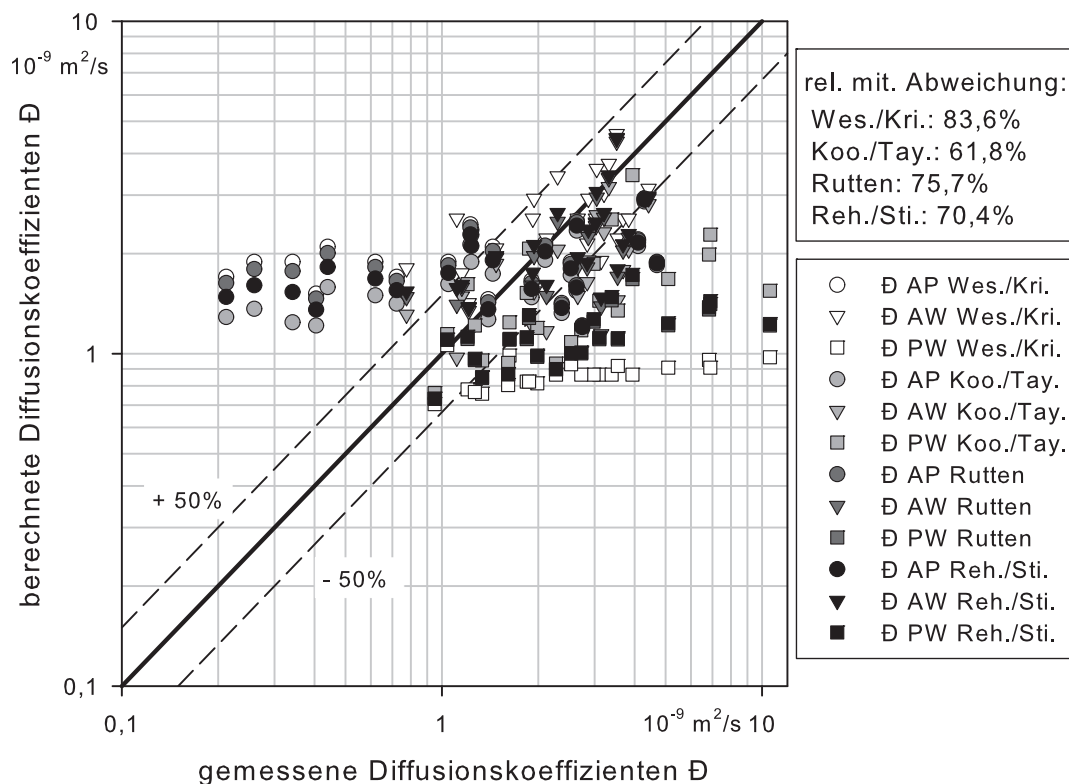


Abbildung 7.8: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol

Problematik, dass experimentell ermittelte Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten immer im Kontext mit dem zugehörigen thermodynamischen Korrekturfaktor gesehen werden müssen. Da bei diesem Stoffsystem aufgrund der bereits diskutierten Beschränkungen der  $G^E$ -Modelle davon auszugehen ist, dass dieser das thermodynamische Verhalten nicht richtig beschreiben kann, würden die "richtigen" Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten zusammen mit diesem "falschen" Korrekturfaktor die Diffusion nicht korrekt beschreiben. Wie in Abb. 6.12 zu sehen, führen bei diesem Stoffsystem schon geringe Änderungen im thermodynamischen Korrekturfaktor zu deutlich abweichenden Werten bei den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Daher ist das Ergebnis der Vorausberechnung nicht als Versagen der Berechnungsmodelle, sondern als Hinweis auf die Unzulänglichkeiten der  $G^E$ -Modelle für die Berechnung des Korrekturfaktors zu werten.

### Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

In Abb. 7.9 ist der Parity-Plot für die Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem PCH dargestellt. Da im binären Stoffsystem 1-Propanol - n-Heptan keine Diffusionsmessungen durchgeführt werden konnten, müssen die für die ternäre Vorausberechnung benötigten Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung auch durch ein Berechnungsmodell ermittelt werden. Hierfür wird die Gleichung von KOOIJMAN 2002 (Gl. (2.30)) verwendet, da sie in den übrigen Untersystemen des ternären Stoffsystems PCH bessere Ergebnisse als die Gleichung von KING u. A. 1965 (Gl. (2.28)) liefert. Da aber alle Berechnungsmodelle teilweise zu großen Fehlern führen (siehe Abschnitt 7.1), ist nicht auszuschließen, dass dadurch das ternäre Vorausberechnungsergebnis beeinflusst bzw. verfälscht wird. Während bei den Modellen von Wes./Kri. und Rutten nur der Koeffizient  $D_{PH}$  davon betroffen ist, wirken sich mögliche Fehler in der Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in den Modellen von Koo./Tay. und Reh./Sti. dagegen auf alle drei ternären Koeffizienten aus.

Die größten Abweichungen zeigen sich auch bei allen vier Modellen beim ternären Koeffizienten  $D_{PH}$  (Dreiecke im Diagramm). Hier liegen nahezu alle berechneten Werte deutlich unter den experimentell ermittelten. Neben einem Versagen der Vorausberechnung bei unendlicher Verdünnung ist aber auch ein ungeeigneter Parametersatz für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors eine mögliche Ursache. Da keine binären Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem 1-Propanol - n-Heptan vorliegen, ist es auch nicht möglich, die Güte der  $G^E$ -Modellparameter anhand der binären Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan zu beurteilen.

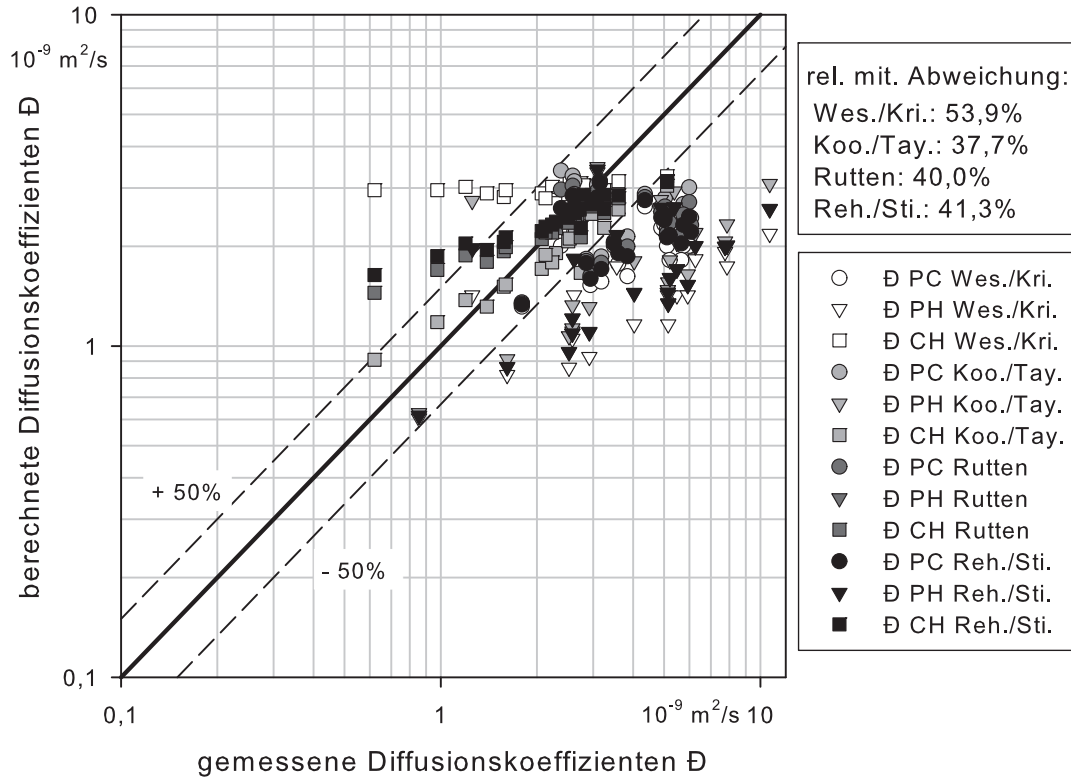


Abbildung 7.9: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan - n-Heptan

Während beim Koeffizienten  $D_{PH}$  alle Vorausberechnungsmodelle ein relativ schlechtes Ergebnis liefern, so ist beim Koeffizienten  $D_{CH}$  (Quadrate im Diagramm) wieder eine Auffächerung der Punkte nach den jeweiligen Modellen (Farben im Diagramm) zu beobachten. Das Modell von Wes./Kri. berechnet relativ konstante Werte für diesen Koeffizienten, da auch die binären Randkoeffizienten ähnliche Werte annehmen (siehe Abb. 5.12). Dies steht im Gegensatz zum experimentell ermittelten Verlauf, daher besitzt dieses Modell insgesamt auch die größte relative Abweichung. Beim Modell von Koo./Tay. liegen die Quadrate hingegen alle relativ nahe an der Diagonalen. Insgesamt schneidet dieses Modell in diesem Stoffsystem daher am besten ab, auch wenn die Modelle von Rutten und Reh./Sti. nur geringfügig größere Abweichungen aufweisen. Interessanterweise liegen diese beiden Modelle auch in diesem Stoffsystem wieder relativ nah beisammen. Beim Vergleich mit den anderen beiden Modellen zeigt sich, dass die Viskositätskorrektur von Rutten fast die gleichen Auswirkungen wie die Einbeziehung der zwei weiteren Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Modell von Reh./Sti. hat.



### 7.3.3 Abhängigkeit der Vorausberechnung von der Konzentration

Mit einer anderen Auftragung der Vorausberechnungsergebnisse lässt sich ein weiterer Aspekt untersuchen. In Abb. 7.10 findet sich der Parity-Plot der Ergebnisse im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol wieder. Allerdings werden durch die Farben hier nicht die verschiedenen Modelle gekennzeichnet, vielmehr zeigen diese die Konzentration der dritten Komponente  $x_k$  und damit den Abstand des Messpunktes des Koeffizienten von seiner zugehörigen binären Achse an. Bei einer Zusammensetzung von 90 Molprozent Aceton und je 5 Molprozent 1-Butanol und 1-Propanol, wird der Koeffizient  $D_{PB}$  weiß dargestellt, da die Konzentration der dritten Komponente Aceton größer als 51 Molprozent ist. Die Koeffizienten  $D_{AP}$  und  $D_{AB}$  werden in diesem Fall dagegen schwarz dargestellt, da die Konzentration der in diesem Fall dritten Komponente 1-Butanol bzw. 1-Propanol mit jeweils 5 Molprozent unter 26 Molprozent liegt. Die Farben unterscheiden also nicht die Lage der Versuchspunkte an sich, sondern können bei einem Versuchspunkt je nach Koeffizient unterschiedlich sein.

Bei dieser Form der Darstellung zeigt sich eine klare Tendenz. Die schwarzen Symbole (geringe Konzentration der dritten Komponente) liegen alle relativ nahe an der Diagonalen, die grauen Symbole (mittelgroße Konzentration der dritten Komponente) sind et-

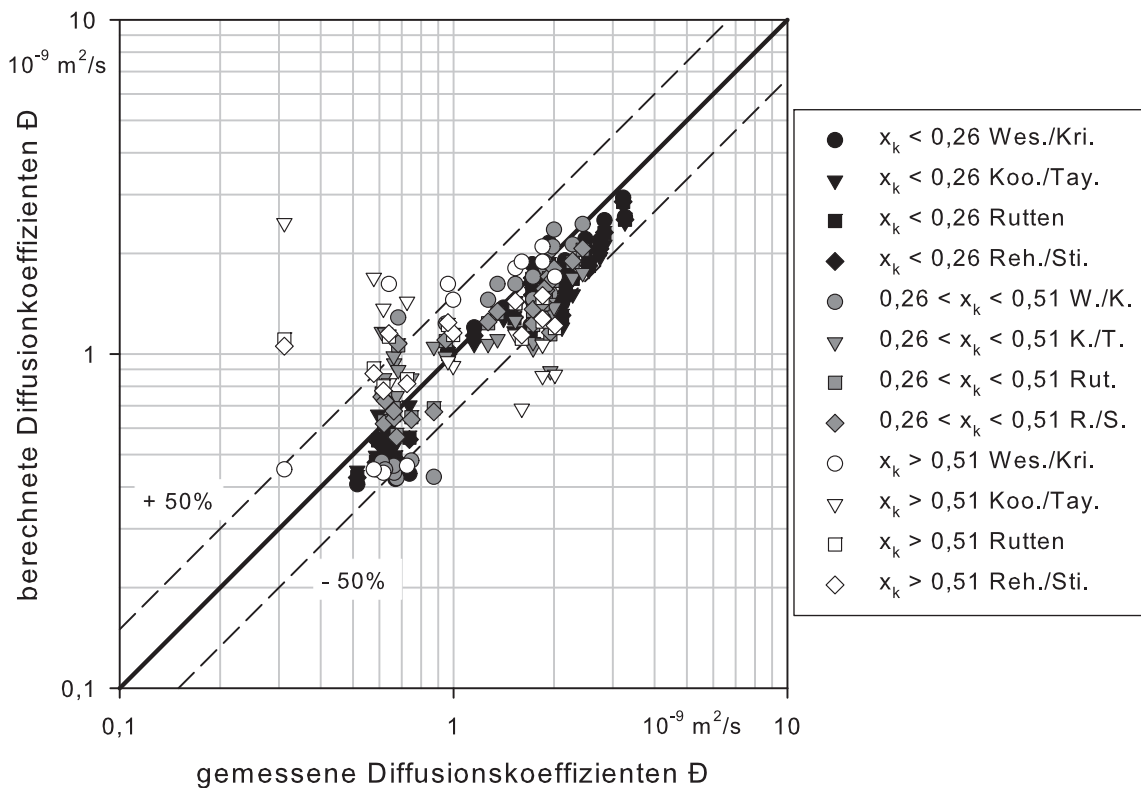


Abbildung 7.10: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol - 1-Propanol in Abhängigkeit vom Abstand zur binären Kante

was weiter verstreut und zeigen vereinzelt größere Abweichungen, die weißen Symbole (hohe Konzentration der dritten Komponente) sind über den ganzen Bereich verteilt und weisen die extremsten Abweichungen auf.

Auch im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol (siehe Abb. 7.11) zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier sind die Abweichungen insgesamt deutlich größer, aber der Trend aus dem Stoffsystem ABP ist auch hier erkennbar. Die schwarzen Symbole zeigen noch das beste Ergebnis, die grauen sind bereits weiter verstreut und die weißen Symbole zeigen mit Abstand die größten Abweichungen.

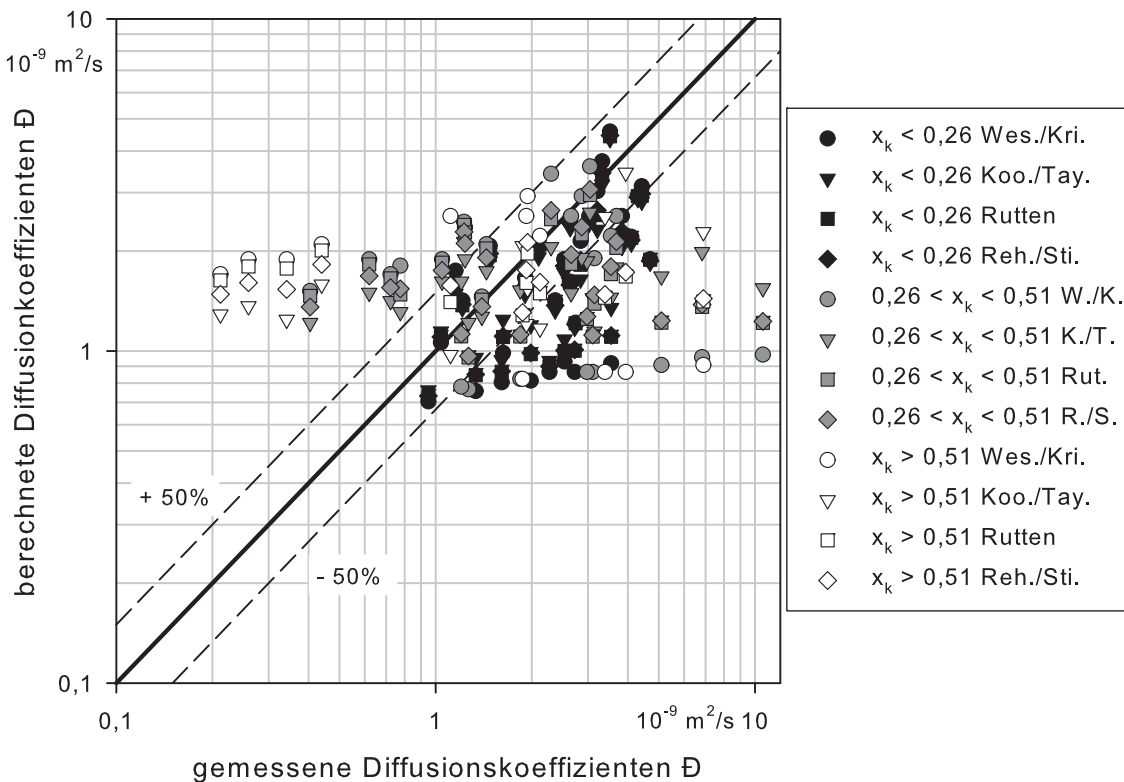


Abbildung 7.11: Parity-Plot der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle im Stoffsystem Aceton - Wasser - 1-Propanol in Abhängigkeit vom Abstand zur binären Kante

Ist der ternäre Diffusionskoeffizient also weit von der zugehörigen binären Kante im Konzentrationsdreieck entfernt, so wird die Vorausberechnung ungenauer. Dieses Ergebnis ist dabei unabhängig vom Vorausberechnungsmodell. Daraus lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Zum einen ist dies ein Hinweis darauf, dass binärer und ternärer Diffusionskoeffizient miteinander in Bezug stehen. Schließlich gehen alle vier untersuchten Vorausberechnungsmodelle vom binären Diffusionskoeffizienten an der binären Kante aus. Dort zeigen sich die geringsten Abweichungen, diese Vorgehensweise ist damit sinnvoll. Andererseits werden die größten Abweichungen von  $\bar{D}_{ij}$  unabhängig vom Berechnungsmodell bei hohen Konzentrationen der jeweils dritten Komponente  $k$  regis-

triert, d.h. in der Ecke des Konzentrationsdreiecks, die der binären Kante gegenüberliegt. Der Unterschied der einzelnen Modelle liegt ja gerade in der variierenden Berechnung des dritten Randdiffusionskoeffizienten  $D_{ij}^{x_k \rightarrow I}$ , der das Verhalten in diesem Bereich beschreibt. Somit zeigt sich, dass das größte Problem der Vorausberechnung in dem wechselhaften Verhalten der einzelnen Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich liegt. Schließlich finden sich immer einzelne Beispiele, bei denen ein Modell z.B. relativ gut einen der drei ternären Koeffizienten vorausberechnen kann.

## 7.4 Bewertung der Vorausberechnung

Dieses Kapitel stellt die Vorausberechnung der Diffusionskoeffizienten in den Mittelpunkt. Durch Vergleich mit den in dieser Arbeit erstellten experimentellen Ergebnissen kann die Eignung der unterschiedlichen Modelle zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, konzentrierten binären Diffusionskoeffizienten und Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten untersucht werden.

### 7.4.1 Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Für die Vorausberechnung der gegenseitigen Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Modellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier näher untersucht und mit den experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen. Es zeigt sich das bereits in der Literatur (z.B. POLING U. A. 2001) beschriebene Bild: Einige Koeffizienten werden sehr gut vorausberechnet, bei anderen Stoffsystemen kommt es zum Versagen der Berechnungsmethode und es resultiert eine große Abweichung. Problematisch ist dabei, dass dies ohne Vergleichsmessungen nicht ersichtlich ist. Von den untersuchten Modellen liefern die von KING U. A. 1965 und KOOIJMAN 2002 die besten Ergebnisse. Allerdings ist dies nicht als allgemeine Aussage zu verstehen, dafür ist die Zahl der untersuchten Stoffsysteme einfach zu gering.

Ein Versagen des Vorausberechnungsmodells kann auch die Ursache für die großen Abweichungen beim Koeffizienten  $D_{PH}$  im Stoffsystem PCH sein, da hier die für die ternäre Vorausberechnung benötigten Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Stoffsystem 1-Propanol - n-Heptan mit der Gleichung von KOOIJMAN 2002 ermittelt wurden. Für die Berechnung von binären und Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten wird daher die Verwendung von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten empfohlen.

### 7.4.2 Binäre Diffusionskoeffizienten

Bei gegenseitigen binären Diffusionskoeffizienten muss zwischen Fickschen und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten unterschieden werden. Grundsätzlich finden sich in der Literatur für beide Koeffizienten Vorausberechnungsmodelle. Bei Kenntnis des thermodynamischen Korrekturfaktors können die Maxwell-Stefan Koeffizienten zu Fickschen Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden (siehe Abschnitt 2.3.1), in diesem Fall eignen sich die Vorausberechnungsmodelle für beide Betrachtungsweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anhand der neun experimentell vermessenen binären Stoffsysteme als Vorausberechnungsmodell für den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten die arithmetische und geometrische Mittelung der Randdiffusionskoeffizienten untersucht.

Die Ergebnisse sind nicht eindeutig. Es finden sich Beispiele, bei denen die geometrische Mittelung (VIGNES 1966) das beste Ergebnis liefert, aber auch das arithmetische Mittel schneidet in einigen Fällen am besten ab. Teilweise weichen aber auch beide Modelle vom tatsächlichen Verlauf ab, auch erweiterte Modelle (z.B. mit Viskositätskorrektur) können diesen dann nicht korrekt wiedergeben. Problematisch ist dabei, dass bei der Ermittlung der experimentellen Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten der thermodynamische Korrekturfaktor nötig ist. Dieser variiert je nach den zu Grunde liegenden  $G^E$ -Modellparameter. Werden hier verschiedene Datensätze verwendet, ist es sogar möglich, dass mit dem einen Datensatz das eine Modell besser abschneidet, bei Verwendung eines anderen Datensatzes aber ein anderes. Andererseits können auch größere Abweichungen der Vorausberechnungsmodelle in thermodynamisch stark nicht-idealen Stoffsystemen mit den Unzulänglichkeiten der  $G^E$ -Modelle bei der Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors erklärt werden.

Aus den genannten Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit keines der beiden Modelle bevorzugt empfohlen. Es kann jedoch gezeigt werden, dass beide Modelle in der Lage sind, den Verlauf binären Diffusionskoeffizienten gut wiederzugeben, sofern der verwendete Parametersatz und das entsprechende  $G^E$ -Modell den thermodynamischen Korrekturfaktor plausibel berechnet. Dies belegt aber auch, dass für die Betrachtung der Diffusion in Stoffgemischen immer auch eine genaue Kenntnis der entsprechenden Gemischthermodynamik notwendig ist.

### 7.4.3 Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten

Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist die Vorausberechnung von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten. Anhand der vier experimentell vermessenen Stoffsysteme wurden vier verschiedene Vorausberechnungsmethoden untersucht. Die Ergebnisse fallen in den einzelnen Stoffsystemen unterschiedlich aus. Ein Grund hierfür ist wieder die Abhängigkeit der experimentell ermittelten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten vom thermodynamischen Korrekturfaktor. Wie schon im binären Fall ergeben sich bei der Verwendung unterschiedlicher  $G^E$ -Modellparametersätze unterschiedliche Verläufe der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 6.12). Für ein ternäres System sind bspw. drei binäre Parametersätze nötig. Stehen hierfür jeweils mehrere zur Auswahl, so bietet sich eine Vielzahl an verschiedenen möglichen Resultaten. Um diese Fehlerquelle zu minimieren, werden im Rahmen dieser Arbeit für die ternären Diffusionskoeffizienten jeweils die Parametersätze für die Umrechnung verwendet, die für die jeweiligen binären Verläufe der Diffusionskoeffizienten das plausibelste Ergebnis liefern.

Die Ergebnisse der Vorausberechnungsmodelle in den Stoffsystemen MBP und ABP belegen deutlich den Zusammenhang zwischen den Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten und den entsprechenden binären Diffusionskoeffizienten. Ebenfalls wird die grundsätzliche Eignung der ternären Erweiterung der Vignes-Gleichung zur Berechnung von ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten gezeigt. Allerdings weist das beste Vorausberechnungsergebnis (Modell Reh./Sti. im Stoffsystem ABP) immer noch eine relative mittlere Abweichung von 22,8% auf. Grund dafür sind die Unsicherheiten in der Vorausberechnung von Koeffizienten bei hohen Konzentrationen der dritten Komponente, also bei zunehmendem Abstand von der eigenen binären Kante im Konzentrationsdreieck. Dieses Problem betrifft alle untersuchten Modelle.

Bei den Stoffsystemen, bei denen bereits die binäre Vorausberechnung in einzelnen Untersystemen unbefriedigende Ergebnisse liefert (z.B. Wasser - 1-Propanol in AWP, siehe Abb. 5.10 bzw. 1-Propanol - 1-Chlorbutan in PCH, siehe Abb. 5.11), kommt es auch bei der Auswertung der ternären Vorausberechnung zu großen Abweichungen. Dies lässt sich mit dem großen Einfluss des thermodynamischen Korrekturfaktors und dessen unzureichend genaue Berechnung erklären.

Betrachtet man alle vier vermessenen ternären Systeme, so zeigt das Modell von Reh./Sti. mit einer mittleren relativen Abweichung von 42,2% das beste Ergebnis. Das Modell von Rutten liegt mit 44,2% mittleren relativen Abweichung etwas dahinter, die Modelle von Koo./Tay. (47,2%) und Wes./Kri. (47,4%) schneiden nahezu gleich ab. Beim Modell von Wes./Kri. ist fraglich, ob eine Unabhängigkeit des Koeffizienten  $D_{ij}$  von der

Konzentration der Komponente  $k$  der Realität entspricht. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten  $D_{PB}$  in den Systemen MBP und ABP bzw. der Koeffizienten  $D_{AP}$  in den Systemen ABP und AWP widerspricht dieser Theorie. Diese nehmen vor allem in der Ecke der jeweiligen dritten Komponente andere Werte an, was auf einen Einfluss dieser auf den Verlauf des Koeffizienten hinweist. Das Modell von Rutten hat noch den Nachteil, dass es mit den dynamischen Viskositäten der beteiligten Reinstoffe noch weitere Stoffdaten benötigt. Alle anderen Modelle kommen im ternären Fall mit den sechs Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Eingabegrößen aus.

Für eine Berechnung von Diffusionsvorgängen sind neben den Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten die thermodynamischen Korrekturfaktoren nötig. Diese beiden Informationen lassen sich kombiniert in den Fickschen Diffusionskoeffizienten darstellen, da in dieser Richtung eine eindeutige Umrechnung möglich ist (siehe Gl. (2.23)). In Abb. 7.12 sind die experimentell gemessenen (links) und vorausgerechneten (rechts) Fickschen Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die vorausgerechneten Koeffizienten resultieren aus einer Umrechnung von Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten die mit dem Modell Reh./Sti. berechnet werden. Hierzu werden die selben Korrekturfaktoren verwendet wie bei der Ermittlung der experimentellen Maxwell-Stefan Koeffizienten.

Es ist sofort ersichtlich, dass der Verlauf des Hauptdiffusionskoeffizienten  $D_{11}$  durch die Vorausberechnung sehr gut wiedergegeben wird. Die mittlere relative Abweichung liegt hier bei 9,8%. Das Ergebnis für den anderen Hauptdiffusionskoeffizienten ist etwas schlechter, dieser wird durchgehend zu niedrig berechnet und weist eine mittlere relative Abweichung von 26,1% auf. Die Charakteristik des Verlaufs wird hingegen sehr gut wiedergegeben. Die vorausgerechneten Kreuzdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und  $D_{21}$  weisen die selbe Größenordnung wie die experimentell gemessenen auf. Beim Verlauf treten jedoch bei höheren Acetonkonzentrationen Unterschiede auf. Während der experimentelle Koeffizient  $D_{21}$  dort stark negative Werte annimmt, tendieren die Werte des vorausgerechneten Koeffizienten gegen null. Die maximalen und minimalen Werte treten also bei unterschiedlichen Konzentrationen auf.

Eine analoge Umrechnung von mit Reh./Sti. berechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten in Ficksche Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem AWP ist in Abb. 7.13 gezeigt. Die mittlere relative Abweichung der berechneten Maxwell-Stefan Koeffizienten liegt bei 70,4% (siehe Abb. 7.8). Trotzdem ähneln sich auch hier teilweise die Verläufe der experimentellen und vorausgerechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten. Die relative mittlere Abweichung der Hauptdiffusionskoeffizienten ist mit 50,2% zwar nicht zufriedenstellend, die Charakteristik der Verläufe wird dafür aber relativ gut wiedergegeben. Bei den Kreuzdiffusionskoeffizienten liegen die Werte der Vorausberech-

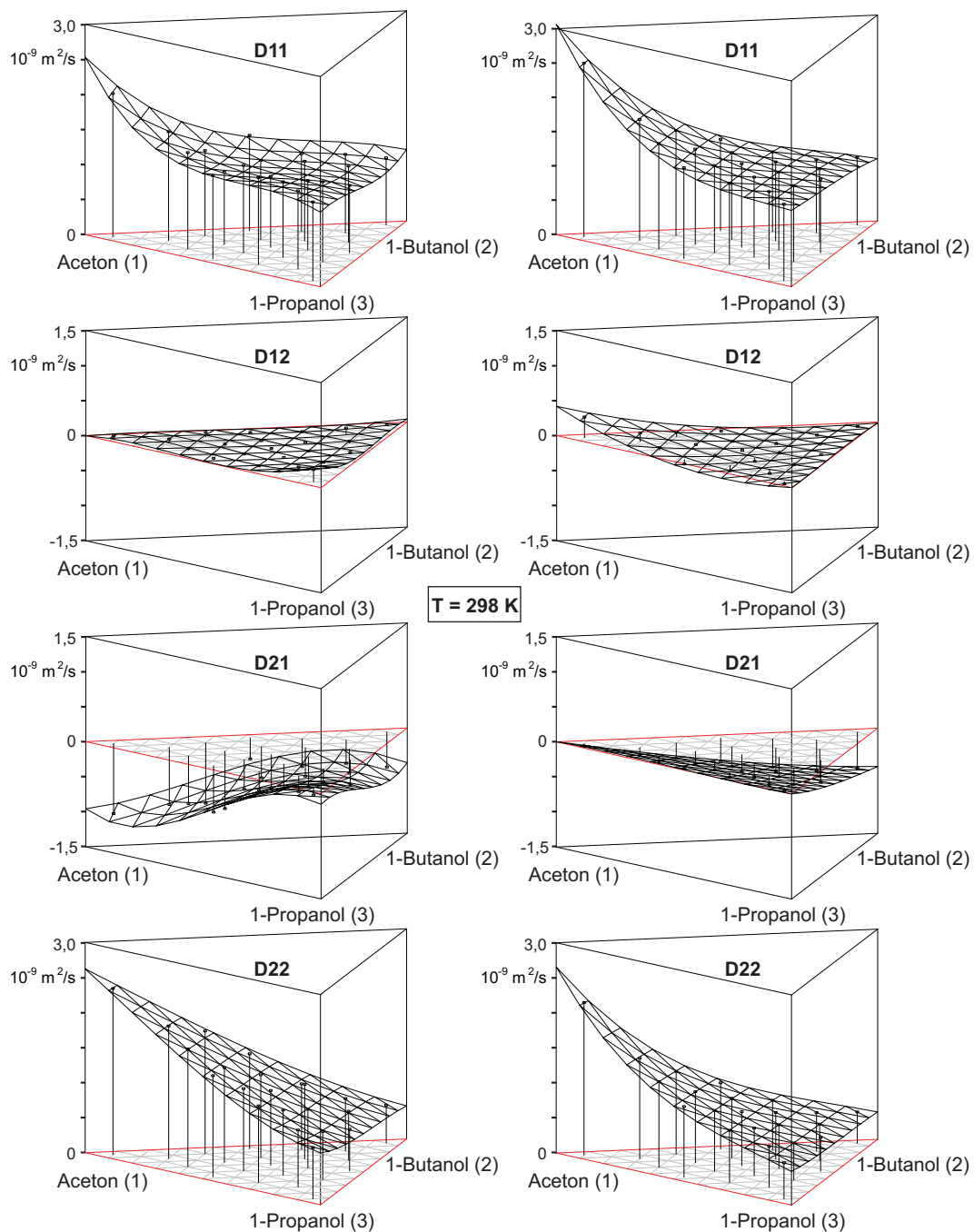


Abbildung 7.12: Vergleich experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten (links) mit nach dem Modell Reh./Sti. vorausberechneten (rechts) im Stoffsystem Aceton (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3)

nung in der richtigen Größenordnung. Die vorausberechneten Koeffizient  $D_{12}$  und  $D_{21}$  weisen aber im Vergleich zu den experimentellen Werten teilweise konträre Maxima und Minima auf. Das Ergebnis der vorausberechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten übertrifft damit jedoch die Erwartungen aufgrund des nicht zufriedenstellenden Ab-

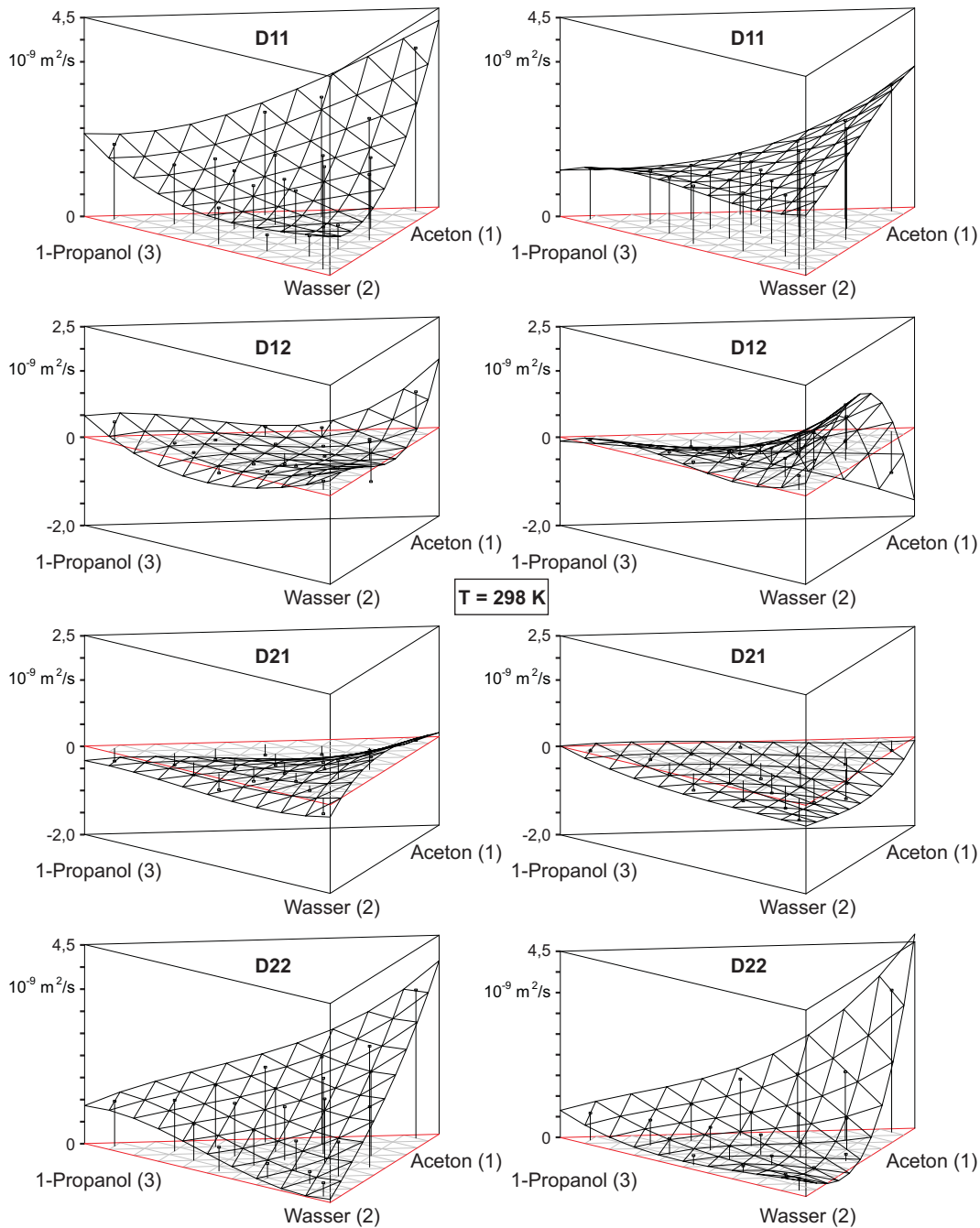


Abbildung 7.13: Vergleich experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten (links) mit nach dem Modell Reh./Sti. vorausberechneten (rechts) im Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3)

schneidens der Maxwell-Stefan Vorausberechnung. Im Gegensatz zur sehr sensiblen Umrechnung von Fick zu Maxwell-Stefan, ist die Umrechnung von Maxwell-Stefan zu Fick gegenüber Ungenauigkeiten im Korrekturfaktor unempfindlicher.

Diese Ergebnisse sind ein Beleg dafür, dass eine Vorausberechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten über die Berechnungsmodelle der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten möglich und sinnvoll ist. Für die Berechnung der vier Fickschen



Diffusionskoeffizienten in einem ternären Stoffsystem reichen somit die sechs Randdiffusionskoeffizienten und drei  $G^E$ -Modellparametersätze der binären Untersysteme aus. Bei den Randdiffusionskoeffizienten sollte aufgrund des teilweisen Versagens der Vorausberechnung und des großen Einflusses dieser Werte auf die Mehrkomponentenvorausberechnung auf experimentell verifizierte Daten zurückgegriffen werden. Ebenso ist auf eine gute Messdatengrundlage der  $G^E$ -Modellparametersätze zu achten. Diese lassen sich deutlich schwieriger überprüfen. Falls vorhanden, kann eine Analyse der Verläufe der binären Diffusionskoeffizienten über die Güte Aufschluss geben. Zeigen dort die binären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten einen der Modellvorstellung entsprechendem relativ konzentrationsunabhängigen Verlauf, so sind diese Datensätze in der Regel auch für die Mehrkomponentenberechnung geeignet.

---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

---

Die Diffusion ist ein allgegenwärtiger Prozess. Sie spielt bei allen Stofftransportvorgängen, sowohl in der Natur als auch in der Technik, eine entscheidende Rolle. Da der diffusive Stofftransport ein sehr langsamer Vorgang ist, stellt die Diffusion bei vielen technischen Prozessen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Für eine Simulation bzw. Auslegung von Stofftransportprozessen ist somit eine zuverlässige Beschreibung der Diffusion notwendig. Reale Prozesse arbeiten in der Regel mit Mehrkomponentensystemen, die nur mit relativ komplexen Methoden beschrieben werden können.

Trotz der großen Bedeutung diffusiver Transportvorgänge gibt es bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen zur Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Diffusionskoeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich von neun binären und vier ternären Stoffsystemen experimentell ermittelt.

Die Messung von Diffusionskoeffizienten erfolgt mittels eines erprobten und bewährten Versuchsaufbaus, der auf der holografischen Laserinterferometrie basiert. Anhand von binären und ternären Vergleichsdaten aus der Literatur wird die Zuverlässigkeit der Messmethode verifiziert. Neben den so gemessenen Fickschen Diffusionskoeffizienten werden in der vorliegenden Arbeit auch die Diffusionskoeffizienten nach dem physikalisch besser begründeten Modell von Maxwell und Stefan ermittelt. Diese können aus den Fickschen Diffusionskoeffizienten unter Verwendung des thermodynamischen Korrekturfaktors berechnet werden. Die für die Berechnung des Korrekturfaktors nötigen Datensätze sind entweder der Literatur entnommen oder stammen aus eigenen, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen.

Bei binären Stoffgemischen stehen Fickscher und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient durch den thermodynamischen Korrekturfaktor in einem einfachen Zusammenhang. Für die untersuchten Stoffsysteme werden jeweils die Verläufe beider Koeffizienten dargestellt. In den meisten Fällen zeigt der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient erwartungsgemäß eine geringere Konzentrationsabhängigkeit. In thermodynamisch stark nicht-idealen Stoffsystemen kann aber eine starke Konzentrationsabhängigkeit bestehen.

In ternären Stoffsystemen können die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten nur mittels Anpassung an Ficksche Diffusionskoeffizienten gewonnen werden. Die Umkehrung, also die Umrechnung von Maxwell-Stefan zu Fickschen Diffusionskoeffizienten, ist dagegen eindeutig. Die untersuchten Stoffsysteme zeigen ein dem binären Fall ähnliches Ergebnis. In thermodynamisch leicht beschreibbaren Systemen weisen die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten eine geringere Konzentrationsabhängigkeit als die Fickschen Diffusionskoeffizienten auf. In thermodynamisch stärker nicht-idealen Stoffsystemen ergeben sich bei den Maxwell-Stefan Koeffizienten teilweise stark konzentrationsabhängige Verläufe, was den theoretischen Grundlagen widerspricht. Als Erklärung hierfür wird die Unzulänglichkeit der verwendeten Modelle zur Beschreibung des Realanteils der molaren freien Enthalpie vermutet. Diese Modelle sind vor allem zur Bestimmung des Phasengleichgewichts, d.h. der ersten Ableitung des Realanteils der molaren freien Enthalpie, entwickelt und erprobt und werden an Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsexperimente angepasst. Der thermodynamische Korrekturfaktor zur Beschreibung der diffusiven Triebkraft wird hingegen aus der zweiten Ableitung bestimmt. Für die Anpassung des Verlaufs des Realanteils der molaren freien Enthalpie stehen nur zwei bis drei unabhängige Parameter zur Verfügung. Bei einem komplizierten Verlauf in stark nicht-idealen Stoffsystemen sind solche Ansätze für eine hinreichend genaue Beschreibung offensichtlich nicht ausreichend.

Anhand der experimentellen Ergebnisse werden Modelle zur Vorausberechnung von Diffusionskoeffizienten untersucht. Die Evaluierung verschiedener Modelle zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bestätigt die bisherigen Befunde in der Literatur. Bei einigen Stoffsystemen erzielt diese Vorausberechnung sehr gute Ergebnisse, bei anderen kommt es zu großen Abweichungen. Zur Berechnung von binären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten wird in der Literatur eine lineare Verknüpfung bzw. geometrische Mittelung der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung empfohlen. Mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor können daraus auch Ficksche Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Die Anwendung dieser beiden Modelle in den untersuchten binären Stoffsystemen bestätigt deren grundsätzliche Eignung. Allerdings ist das Vorausberechnungsergebnis immer vom thermodynamischen Korrekturfaktor und damit dessen zugrunde liegendem Thermodynamikdatensatzes abhängig. Somit finden sich Stoffsysteme, bei denen je nach Wahl des Gleichgewichtsdatensatzes das eine oder das andere Modell das bessere Ergebnis liefert. Eine Empfehlung für ein bestimmtes Vorausberechnungsmodell kann daher nicht abgegeben werden.

Die untersuchten Modelle zur Vorausberechnung von Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten basieren auf einer Erweiterung der relevanten binären Maxwell-Stefan Koeffizienten auf den gesamten Konzentrationsbereich. Sie unterscheiden sich durch den Einfluss der Konzentration der weiteren Komponenten. Auch hier variieren die Ergebnisse der Vorausberechnung für die verschiedenen Stoffsysteme. In den thermodynamisch nahezu idealen Stoffsystemen erzielt die Vorausberechnung gute Ergebnisse, während sie in den stark nicht-idealen Stoffsystemen weit von den experimentellen Werten abweicht.

Das im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Modell zeigt insgesamt zwar das beste Ergebnis, ist jedoch den anderen drei Modellen nicht wesentlich überlegen. Eine differenzierte Betrachtung der Vorausberechnungsergebnisse zeigt, dass die Unsicherheiten der Vorhersage der ternären Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten umso größer werden, je höher die Konzentration der dritten Komponente ist. Dies ist ein Beleg für die Richtigkeit des Ansatzes, bei der Vorausberechnung von ternären Systemen von den binären Diffusionskoeffizienten auszugehen. Allerdings zeigt dies auch, dass keines der untersuchten Vorausberechnungsmodelle den Verlauf des Koeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich zuverlässig beschreiben kann.

Mit den thermodynamischen Korrekturfaktoren ist aus den vorausgerechneten Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten eine eindeutige Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten möglich. Ein Vergleich mit den experimentell gemessenen Koeffizienten zeigt, dass dabei in der Regel sowohl die Größenordnung als auch der charakteristische Verlauf richtig wiedergegeben wird. Die mittleren relativen Abweichungen der Hauptdiffusionskoeffizienten liegen dabei unter den Abweichungen der entsprechenden Maxwell-Stefan Vorausberechnung. Dies ist ein Hinweis auf die gute Eignung der Maxwell-Stefan Vorausberechnung zur Ermittlung der Fickschen Diffusionskoeffizienten. Somit lassen sich für ein ternäres Stoffsystem die Verläufe der vier Fickschen Diffusionskoeffizienten durch die sechs Randdiffusionskoeffizienten und drei Thermodynamikdatensätze der drei binären Untersystemen berechnen. Dadurch ist ein universaler Einsatz dieser Vorausberechnungsmethode möglich.

Aus den Resultaten dieser Arbeit lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Zum Einen besteht die Notwendigkeit einer breiteren Datenbasis an Mehrkomponentendiffusionskoeffizienten. Aufgrund des hierfür nötigen großen experimentellen Aufwands sollten dabei schnellere und genauere Messverfahren, wie z.B. die Raman-Spektroskopie, eingesetzt werden. Zur Untersuchung empfehlen sich insbesondere thermodynamisch leicht beschreibbare Stoffsysteme, da in diesen eine geringere Fehleranfälligkeit des thermodynamischen Korrekturfaktors zu erwarten ist. Somit wären diese zur Eva-

luation der Vorausberechnungsmodelle gut geeignet. Zum Anderen müssen Wege zu einer genaueren Bestimmung des thermodynamischen Korrekturfaktors gefunden werden. Der Erfolg der Diffusionskoeffizientenvorausberechnung hängt maßgeblich von dessen Genauigkeit ab. Die große Schwierigkeit besteht darin, ein Modell zu finden, das den thermodynamischen Korrekturfaktor hinreichend genau beschreibt, aber wenige Eingabedaten benötigt.

## 9 Anhang

### 9.1 Reinstoffdaten

Table 9.1: Reinstoffdaten der verwendeten Komponenten

	Methanol	1-Propanol	1-Butanol	Aceton
Summenformel	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Molare Masse [kg/kmol]	32,04	60,10	74,12	58,08
Dichte bei 298,15 K [kg/m <sup>3</sup> ]	786,3	799,2	805,4	784,6
dynamische Viskosität bei 298,15 K [10 <sup>-6</sup> Pa · s]	553,8	1969,9	2529,7	306,1
norm. Siedepunkt [K]	337,7	370,9	390,9	329,2
molares Volumen am norm. Siede- punkt [m <sup>3</sup> /kmol]	0,04275	0,08207	0,10266	0,07747
Verdampfungsenthalpie am norm. Siedepunkt [10 <sup>4</sup> kJ/kmol]	3,53	4,16	4,32	2,96
Gyrationsradius [nm]	0,155	0,274	0,323	0,275
Wilson molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	40,73	75,14	91,97	74,05
Uniquac Q Moleküloberfläche [-]	1,432	2,512	3,052	2,336
Uniquac R Molekülvolumen [-]	1,431	2,7799	3,454	2,573
Brechungsindex bei 298,15 K [-]	1,3265	1,3830	1,3973	1,3560

Tabelle 9.2: Reinstoffdaten der verwendeten Komponenten

	Wasser	n-Heptan	1-Chlorbutan
Summenformel	H <sub>2</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl
Molare Masse [kg/kmol]	18,02	100,20	92,57
Dichte bei 298,15 K [kg/m <sup>3</sup> ]	996,4	679,2	880,3
dynamische Viskosität bei 298,15 K [10 <sup>-6</sup> Pa · s]	896,2	384,3	425,1
norm. Siedepunkt [K]	373,2	371,6	351,6
molares Volumen am norm. Siede- punkt [m <sup>3</sup> /kmol]	0,01851	0,16303	0,11312
Verdampfungsenthalpie am norm. Siedepunkt [10 <sup>4</sup> kJ/kmol]	4,08	3,18	3,05
Gyrationsradius [nm]	0,0615	0,417	0,334
Wilson molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	18,07	147,48	105,08
Uniquac Q Moleküloberfläche [-]	1,4	4,396	3,192
Uniquac R Molekülvolumen [-]	0,92	5,1742	3,7153
Brechungsindex bei 298,15 K [-]	1,3328	1,3850	1,3993

## 9.2 Gemessene Diffusionskoeffizienten

### 9.2.1 Binäre Diffusionskoeffizienten

Tabelle 9.3: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Methanol - 1-Butanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Methanol	1-Butanol	Fick D [ $10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ ]
0,014	0,986	0,49	0,49
0,1	0,9	0,54	0,54
0,3	0,7	0,64	0,67
0,5	0,5	0,77	0,85
0,7	0,3	0,87	1,00
0,9	0,1	1,02	1,14
0,9975	0,0025	1,29	1,30

Tabelle 9.4: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Methanol - 1-Propanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Methanol	1-Propanol	Fick D [ $10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ ]
0,014	0,986	0,67	0,70
0,1	0,9	0,64	0,75
0,3	0,7	0,76	0,84
0,5	0,5	0,96	0,98
0,6	0,4	1,03	1,03
0,7	0,3	1,07	1,06
0,8	0,2	1,22	1,21
0,9	0,1	1,23	1,22
0,996	0,004	1,37	1,37



Tabelle 9.5: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem 1-Butanol - 1-Propanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
1-Butanol	1-Propanol	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,025	0,975	0,50	0,51
0,1	0,9	0,49	0,52
0,15	0,85	0,45	0,48
0,2	0,8	0,47	0,50
0,25	0,75	0,41	0,44
0,3	0,7	0,43	0,45
0,35	0,65	0,43	0,45
0,4	0,6	0,43	0,44
0,5	0,5	0,42	0,43
0,6	0,4	0,42	0,43
0,7	0,3	0,41	0,41
0,8	0,2	0,38	0,38
0,9	0,1	0,38	0,38
0,965	0,035	0,40	0,40

Tabelle 9.6: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton - 1-Butanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Aceton	1-Butanol	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,0125	0,9875	0,95	0,95
0,1	0,9	1,00	1,04
0,2	0,8	1,07	1,15
0,3	0,7	1,13	1,26
0,4	0,6	1,29	1,51
0,5	0,5	1,38	1,67
0,6	0,4	1,49	1,85
0,7	0,3	1,72	2,15
0,8	0,2	1,85	2,26
0,9	0,1	2,43	2,77
0,9915	0,0085	2,75	2,79
0,9925	0,0075	2,73	2,77

Tabelle 9.7: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton - 1-Propanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Aceton	1-Propanol	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,015	0,985	1,14	1,17
0,1	0,9	1,22	1,37
0,2	0,8	1,33	1,64
0,3	0,7	1,40	1,86
0,4	0,6	1,49	2,06
0,5	0,5	1,64	2,31
0,6	0,4	1,74	2,42
0,7	0,3	1,98	2,63
0,8	0,2	2,40	2,97
0,9	0,1	2,67	2,99
0,985	0,015	3,12	3,18

Tabelle 9.8: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton - Wasser bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Aceton	Wasser	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS $\bar{D}$ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,004	0,996	1,25	1,30
0,1	0,9	0,80	1,62
0,3	0,7	0,63	2,36
0,5	0,5	0,83	2,70
0,7	0,3	1,63	3,44
0,9	0,1	3,44	4,44
0,975	0,025	4,62	4,93

Tabelle 9.9: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Wasser - 1-Propanol bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
Wasser	1-Propanol	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS Đ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0	1	0,68*	0,68
0,1	0,9	0,53	0,71
0,2	0,8	0,50	0,88
0,4	0,6	0,33	1,04
0,6	0,4	0,19	1,05
0,8	0,2	0,10	0,71
0,9	0,1	0,17	0,69
0,95	0,05	0,52	1,23
0,998	0,002	1,04	1,09

\* Wert der Literatur (LEAIST UND DENG 1992) entnommen

Tabelle 9.10: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem 1-Propanol - 1-Chlorbutan bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
1-Propanol	1-Chlorbutan	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS Đ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,03	0,97	2,51	3,25
0,1	0,9	1,45	3,03
0,3	0,7	1,14	4,40
0,5	0,5	1,09	3,53
0,7	0,3	1,13	2,36
0,9	0,1	1,18	1,52
0,987	0,013	1,20	1,24

Tabelle 9.11: Binäre Ficksche und Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem 1-Chlorbutan - n-Heptan bei 298,15 K

Molanteil		Diffusionskoeffizient	
1-Chlorbutan	n-Heptan	Fick D [ $10^{-9} m^2/s$ ]	MS $\mathfrak{D}$ [ $10^{-9} m^2/s$ ]
0,025	0,975	3,31	3,37
0,1	0,9	3,26	3,50
0,3	0,7	2,76	3,30
0,5	0,5	2,62	3,28
0,7	0,3	2,58	3,13
0,9	0,1	2,67	2,89
0,979	0,021	2,63	2,68

## 9.2.2 Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten

Tabelle 9.12: Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten (molares Bezugssystem) im Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Fickscher Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2 / s$ ]			
Methanol (1)	1-Butanol (2)	1-Propanol	$D_{11}$	$D_{12}$	$D_{21}$	$D_{22}$
0,05	0,05	0,9	0,4045	0,0053	-0,3701	0,4951
0,05	0,475	0,475	0,5311	0,0017	-0,1699	0,4889
0,05	0,9	0,05	0,3656	0,0102	-0,2785	0,4720
0,1	0,1	0,8	0,4465	0,0127	-0,4178	0,6022
0,1	0,3	0,6	0,4105	0,0105	-0,4127	0,5432
0,1	0,45	0,45	0,4859	-0,0022	-0,2967	0,5129
0,1	0,6	0,3	0,5795	-0,0003	-0,1450	0,4970
0,1	0,8	0,1	0,4236	-0,0012	-0,2510	0,5103
0,15	0,15	0,7	0,4060	0,0164	-0,4788	0,5833
0,15	0,7	0,15	0,4216	0,0103	-0,3971	0,5541
0,2	0,2	0,6	0,4663	0,0111	-0,4887	0,6150
0,2	0,4	0,4	0,5983	0,0057	-0,2397	0,5241
0,2	0,6	0,2	0,4482	0,0093	-0,3871	0,5740
0,25	0,25	0,5	0,4565	0,0426	-0,4051	0,7251
0,25	0,5	0,25	0,5579	-0,0018	-0,3212	0,5954
0,3	0,1	0,6	0,6509	-0,0002	-0,3862	0,6348
0,3	0,3	0,4	0,4673	0,0125	-0,5114	0,6359
0,3	0,35	0,35	0,4948	0,0037	-0,4527	0,6203
0,3	0,4	0,3	0,4853	0,0111	-0,4691	0,6337
0,3	0,6	0,1	0,6668	0,0105	-0,2225	0,5664
0,333	0,333	0,334	0,6036	-0,0011	-0,3778	0,6027
0,35	0,3	0,35	0,5099	0,0124	-0,5630	0,6802
0,35	0,35	0,3	0,3985	0,0564	-0,5338	0,7481

Tabelle 9.12: Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten (molares Bezugssystem) im Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

0,4	0,2	0,4	0,7463	-0,0017	-0,3003	0,6822
0,4	0,3	0,3	0,5449	0,0075	-0,5158	0,6696
0,4	0,4	0,2	0,6385	-0,0017	-0,4243	0,6469
0,45	0,1	0,45	0,6988	-0,0018	-0,4059	0,7412
0,45	0,45	0,1	0,5702	0,0083	-0,5050	0,7002
0,475	0,05	0,475	0,8327	-0,0038	-0,3043	0,8092
0,475	0,475	0,05	0,6733	0,0005	-0,4061	0,7584
0,5	0,25	0,25	0,6912	0,0005	-0,4844	0,7711
0,6	0,1	0,3	0,8404	-0,0003	-0,4443	0,7907
0,6	0,2	0,2	0,7996	0,0097	-0,5396	0,6446
0,6	0,3	0,1	0,5669	0,0227	-0,7217	0,8245
0,7	0,15	0,15	0,4913	0,0827	-0,9113	1,0453
0,8	0,1	0,1	0,5045	0,1027	-1,2775	1,2303
0,9	0,05	0,05	0,5098	0,1195	-1,4888	1,3535

Tabelle 9.13: Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten (molares Bezugssystem) im Stoffsystem Aceton (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Fickscher Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2 / s$ ]			
Aceton (1)	1-Butanol(2)	1-Propanol	$D_{11}$	$D_{12}$	$D_{21}$	$D_{22}$
0,05	0,05	0,9	1,1259	0,1767	-0,1025	0,7340
0,05	0,475	0,475	0,9635	0,0242	-0,3547	0,5958
0,05	0,9	0,05	0,9591	0,0178	-0,5008	0,5405
0,1	0,3	0,6	1,1428	0,0068	-0,1888	0,6904
0,1	0,6	0,3	1,0860	0,0270	-0,3444	0,6991
0,15	0,15	0,7	1,1181	0,0431	-0,2212	0,8147
0,15	0,7	0,15	1,1210	0,0832	-0,3335	0,7495
0,2	0,4	0,4	0,9920	-0,0006	-0,4228	0,8392
0,25	0,25	0,5	1,0786	0,0122	-0,3471	0,9309
0,25	0,5	0,25	1,1352	-0,0078	-0,4035	1,0648
0,3	0,1	0,6	1,2422	-0,0048	-0,2659	1,0948
0,3	0,6	0,1	1,1115	0,0155	-0,3993	0,9407
0,333	0,333	0,334	1,0150	0,0000	-0,4738	1,0710
0,4	0,2	0,4	1,2483	-0,0039	-0,4200	1,1730
0,4	0,4	0,2	1,1308	-0,0012	-0,4447	1,1823
0,475	0,05	0,475	1,1876	0,0216	-0,6617	1,4424
0,475	0,475	0,05	1,3634	-0,0106	-0,3009	1,3546
0,5	0,25	0,25	1,0284	0,0174	-0,8174	1,3516
0,6	0,1	0,3	1,3757	0,0257	-0,6789	1,6831
0,6	0,3	0,1	1,2161	0,0641	-0,8635	1,7525
0,7	0,15	0,15	1,5521	0,0351	-0,8141	1,8909
0,9	0,05	0,05	2,0419	0,0219	-0,9989	2,3702



Tabelle 9.14: Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten (molares Bezugssystem) im Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Fickscher Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2 / s$ ]			
Aceton (1)	Wasser (2)	1-Propanol	$D_{11}$	$D_{12}$	$D_{21}$	$D_{22}$
0,05	0,05	0,9	1,6860	0,3941	-0,2860	1,0130
0,05	0,475	0,475	0,8156	-0,1955	-0,3689	0,5398
0,05	0,9	0,05	0,9469	0,1906	-0,3429	0,3006
0,1	0,3	0,6	0,9900	0,0252	-0,2766	0,8227
0,1	0,6	0,3	0,3595	-0,0049	0,0404	0,3300
0,15	0,15	0,7	1,3349	0,0269	-0,2629	1,1491
0,15	0,7	0,15	0,4631	0,0915	-0,1070	0,2652
0,2	0,4	0,4	1,1866	-0,1264	-0,3073	0,7954
0,25	0,25	0,5	1,3131	0,0031	-0,2373	1,1929
0,25	0,5	0,25	1,1967	-0,0503	-0,1880	0,6715
0,3	0,1	0,6	1,3721	0,0001	-0,2398	1,3919
0,3	0,6	0,1	0,5397	0,0425	0,4029	0,7736
0,333	0,333	0,334	1,2153	-0,2377	-0,2468	1,2048
0,4	0,2	0,4	1,5662	0,0192	-0,2513	1,4278
0,4	0,4	0,2	1,5744	0,0094	-0,0707	1,4586
0,475	0,05	0,475	2,3258	0,1958	-0,2379	1,6952
0,475	0,475	0,05	1,4798	0,4218	0,3789	1,3652
0,5	0,25	0,25	1,6026	0,0186	-0,1434	1,7064
0,6	0,1	0,3	2,7039	0,2139	-0,1852	1,9651
0,6	0,3	0,1	1,6026	-0,7387	0,0304	1,9044
0,7	0,15	0,15	2,2699	-0,0039	-0,0499	2,2551
0,9	0,05	0,05	3,6863	0,8973	0,0027	3,3497

Tabelle 9.15: Ternäre Ficksche Diffusionskoeffizienten (molares Bezugssystem) im Stoffsystem 1-Propanol (1) - 1-Chlorbutan (2) - n-Heptan (3) bei 298,15 K

Molanteil			Fickscher Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2 / s$ ]			
1-Propanol (1)	1-Chlorbutan (2)	n-Heptan	$D_{11}$	$D_{12}$	$D_{21}$	$D_{22}$
0,05	0,05	0,9	1,6203	-0,2247	0,0507	3,0857
0,05	0,475	0,475	2,4600	0,1271	0,2579	2,6300
0,05	0,9	0,05	1,7085	-0,2165	0,5772	2,6805
0,1	0,3	0,6	1,2577	0,0227	0,1853	2,9053
0,1	0,6	0,3	1,2783	-0,0697	0,5907	2,6287
0,15	0,15	0,7	1,1270	-0,4835	0,1857	2,7800
0,15	0,7	0,15	1,0924	-0,3276	0,9397	2,5516
0,2	0,4	0,4	1,4541	-0,1059	0,6705	2,6959
0,25	0,25	0,5	0,9985	-0,4285	0,3535	2,6675
0,25	0,5	0,25	1,0740	-0,1811	0,7876	2,5660
0,3	0,1	0,6	0,9903	-0,4007	0,1417	2,8877
0,3	0,6	0,1	0,9443	-0,3087	1,1267	2,4907
0,333	0,333	0,334	0,9075	-0,5531	0,6021	2,5450
0,4	0,2	0,4	0,9807	-0,6003	0,4102	2,4763
0,4	0,4	0,2	1,0629	-0,3041	0,8271	2,3941
0,475	0,05	0,475	0,8941	-0,3519	0,1609	2,6509
0,475	0,475	0,05	0,7736	-0,2534	0,9899	2,2144
0,5	0,25	0,25	0,5306	-0,5840	0,4683	2,2920
0,6	0,1	0,3	0,6352	-0,5968	0,1432	2,1388
0,6	0,3	0,1	0,8006	-0,2834	0,6304	2,0754
0,7	0,15	0,15	0,5739	-0,8261	0,2976	1,8926
0,9	0,05	0,05	0,5984	-0,8356	0,1094	1,4716

### 9.2.3 Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten

Tabelle 9.16: Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} \text{ m}^2 / \text{ s}$ ]		
Methanol (1)	1-Butanol (2)	1-Propanol (3)	$D_{12}$	$D_{13}$	$D_{23}$
0,05	0,05	0,9	0,356	0,761	0,884
0,05	0,475	0,475	0,717	0,657	0,391
0,05	0,9	0,05	0,526	0,774	0,317
0,1	0,1	0,8	0,660	1,425	0,444
0,1	0,3	0,6	0,508	0,642	0,380
0,1	0,45	0,45	0,756	0,603	0,365
0,1	0,6	0,3	0,703	0,575	0,437
0,1	0,8	0,1	0,613	0,488	0,354
0,15	0,15	0,7	0,571	0,901	0,299
0,15	0,7	0,15	0,632	0,601	0,353
0,2	0,2	0,6	0,649	0,715	0,377
0,2	0,4	0,4	0,846	0,741	0,377
0,2	0,6	0,2	0,681	0,616	0,360
0,25	0,25	0,5	0,628	0,749	0,419
0,25	0,5	0,25	0,849	0,680	0,388
0,3	0,1	0,6	0,963	0,823	0,427
0,3	0,3	0,4	0,664	0,622	0,414
0,3	0,35	0,35	0,760	0,760	0,380
0,3	0,4	0,3	0,738	0,663	0,383
0,3	0,6	0,1	0,800	0,711	0,456
0,333	0,333	0,334	0,754	0,927	0,371
0,35	0,3	0,35	0,749	0,676	0,424
0,35	0,35	0,3	0,596	0,676	0,388
0,4	0,2	0,4	1,266	0,955	0,382

Tabelle 9.16: Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Methanol (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

0,4	0,3	0,3	0,850	0,722	0,384
0,4	0,4	0,2	0,997	0,793	0,375
0,45	0,1	0,45	1,166	0,868	0,425
0,45	0,45	0,1	0,903	0,767	0,373
0,475	0,05	0,475	1,507	1,013	0,450
0,475	0,475	0,05	1,015	0,844	0,427
0,5	0,25	0,25	1,159	0,910	0,383
0,6	0,1	0,3	1,485	1,065	0,345
0,6	0,2	0,2	1,304	0,995	0,290
0,6	0,3	0,1	0,916	0,809	0,380
0,7	0,15	0,15	0,855	0,840	0,295
0,8	0,1	0,1	0,894	0,908	0,186
0,9	0,05	0,05	0,852	0,938	0,090

Tabelle 9.17: Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton (1) - 1-Butanol (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2/s$ ]		
Aceton (1)	1-Butanol (2)	1-Propanol (3)	$D_{12}$	$D_{13}$	$D_{23}$
0,05	0,05	0,9	0,641	1,702	0,640
0,05	0,475	0,475	0,683	1,950	0,586
0,05	0,9	0,05	0,963	1,601	0,515
0,1	0,3	0,6	0,998	1,732	0,628
0,1	0,6	0,3	0,948	2,013	0,662
0,15	0,15	0,7	0,962	2,113	0,642
0,15	0,7	0,15	1,154	1,848	0,670
0,2	0,4	0,4	1,270	1,731	0,594
0,25	0,25	0,5	1,355	1,967	0,639
0,25	0,5	0,25	1,522	1,849	0,738
0,3	0,1	0,6	1,532	2,169	0,748
0,3	0,6	0,1	1,412	1,848	0,675
0,333	0,333	0,334	1,532	1,871	0,620
0,4	0,2	0,4	1,891	2,275	0,662
0,4	0,4	0,2	1,722	1,981	0,664
0,475	0,05	0,475	1,931	2,543	0,610
0,475	0,475	0,05	1,859	2,000	0,873
0,5	0,25	0,25	1,722	1,931	0,624
0,6	0,1	0,3	2,274	2,484	0,726
0,6	0,3	0,1	2,158	2,438	0,617
0,7	0,15	0,15	2,746	2,832	0,577
0,9	0,05	0,05	3,263	3,221	0,312

Tabelle 9.18: Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem Aceton (1) - Wasser (2) - 1-Propanol (3) bei 298,15 K

Molanteil			Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2 / s$ ]		
Aceton (1)	Wasser (2)	1-Propanol (3)	$D_{12}$	$D_{13}$	$D_{23}$
0,05	0,05	0,9	1,113	2,742	0,949
0,05	0,475	0,475	3,143	0,405	2,273
0,05	0,9	0,05	1,212	0,342	1,039
0,1	0,3	0,6	2,122	1,396	1,610
0,1	0,6	0,3	0,775	0,212	2,533
0,15	0,15	0,7	1,923	2,367	1,335
0,15	0,7	0,15	1,155	0,259	1,627
0,2	0,4	0,4	3,540	0,722	2,724
0,25	0,25	0,5	2,656	1,905	1,986
0,25	0,5	0,25	2,843	0,619	3,545
0,3	0,1	0,6	1,941	2,632	1,267
0,3	0,6	0,1	1,477	0,440	10,589
0,333	0,333	0,334	3,682	1,047	3,103
0,4	0,2	0,4	2,866	2,526	1,841
0,4	0,4	0,2	3,832	1,442	5,095
0,475	0,05	0,475	2,299	4,697	1,203
0,475	0,475	0,05	3,026	1,235	6,833
0,5	0,25	0,25	3,210	2,102	2,977
0,6	0,1	0,3	3,045	4,100	1,871
0,6	0,3	0,1	4,423	1,227	6,895
0,7	0,15	0,15	3,320	2,640	3,392
0,9	0,05	0,05	3,516	4,296	3,939

Tabelle 9.19: Ternäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten im Stoffsystem 1-Propanol (1) - 1-Chlorbutan (2) - n-Heptan (3) bei 298,15 K

Molanteil			Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient [ $10^{-9} m^2/s$ ]		
1-Propanol (1)	1-Chlorbutan (2)	n-Heptan (3)	$D_{12}$	$D_{13}$	$D_{23}$
0,05	0,05	0,9	2,377	3,092	5,108
0,05	0,475	0,475	2,584	10,692	3,244
0,05	0,9	0,05	3,147	1,254	2,718
0,1	0,3	0,6	2,618	5,383	2,800
0,1	0,6	0,3	3,081	3,553	2,965
0,15	0,15	0,7	5,984	4,883	3,602
0,15	0,7	0,15	4,350	2,612	2,630
0,2	0,4	0,4	5,025	7,863	3,245
0,25	0,25	0,5	5,736	6,260	2,674
0,25	0,5	0,25	4,896	5,478	2,506
0,3	0,1	0,6	5,198	7,752	2,532
0,3	0,6	0,1	5,007	4,029	2,128
0,333	0,333	0,334	6,069	5,210	2,295
0,4	0,2	0,4	5,656	5,927	2,232
0,4	0,4	0,2	5,101	5,148	2,071
0,475	0,05	0,475	3,834	5,136	2,742
0,475	0,475	0,05	3,480	2,917	1,575
0,5	0,25	0,25	3,593	2,583	1,597
0,6	0,1	0,3	3,176	2,581	1,195
0,6	0,3	0,1	2,852	2,520	1,393
0,7	0,15	0,15	2,939	1,614	0,975
0,9	0,05	0,05	1,793	0,855	0,621

### 9.3 Verwendete Thermodynamikdaten

Tabelle 9.20: Für die Berechnung der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten verwendete Parameter des Wilson-Modells

Komponente 1	Komponente 2	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ [cal/mol]	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ [cal/mol]	Quelle
Methanol	1-Propanol	1228,845	-793,234	DECHEMA Vol. I, Part 2a, S. 118 (20°C)
Methanol	1-Butanol	198,695	99,014	DECHEMA Vol. I, Part 2c, S. 127 (25°C)
1-Propanol	1-Butanol	-227,860	457,700	eigene Messungen (1,013 bar)
Aceton	1-Propanol	194,050	184,110	eigene Messungen (1,013 bar)
Aceton	1-Butanol	-14,227	330,280	eigene Messungen (1,013 bar)
Aceton	Wasser	120,470	1186,905	DECHEMA Vol. I, Part 1c, S. 317 (30°C)
1-Propanol	Wasser	599,124	1243,263	DECHEMA Vol. I, Part 1c, S. 426 (rec. V.)
Heptan	1-Propanol	168,117	1743,320	DECHEMA Vol. I, Part 2a, S. 594 (75°C)
Heptan	1-Chlorbutan	-41,949	297,432	DECHEMA Vol. I, Part 6c, S. 458 (rec. V.)
1-Propanol	1-Chlorbutan	1190,380	136,402	DECHEMA Vol. I, Part 2c, S. 498 (65°C)



Tabelle 9.21: Koeffizienten der in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 dargestellten Aktivitätskoeffizienten bzw. thermodynamischen Korrekturfaktoren von Aceton (1) und 1-Butanol (2)

Modell	$A_{12}$ [cal/mol]	$A_{21}$ [cal/mol]	$\alpha_{12}$	Quelle
Wilson	-14,227	330,280	-	eigene Messungen (1,013 bar)
NRTL	631,873	-287,390	0,3425	eigene Messungen (1,013 bar)
Uniquac	92,696	11,904	-	eigene Messungen (1,013 bar)

Tabelle 9.22: Wilson-Koeffizienten der in Abb. 5.3 dargestellten (und in Abb. 5.13 verwendeten) thermodynamischen Korrekturfaktoren von Aceton (1) und 1-Butanol (2)

$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ [cal/mol]	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ [cal/mol]	Quelle
-14,227	330,280	eigene Messungen (1,013 bar)
-127,932	513,502	DECHEMA Vol. I, Part 2b, S. 140 (1,013 bar)
119,257	933,517	DECHEMA Vol. I, Part 2f, S. 135 (25°C)

Tabelle 9.23: Wilson-Koeffizienten der in Abb. 5.14 verwendeten thermodynamischen Korrekturfaktoren von Aceton (1) und Wasser (2)

$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ [cal/mol]	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ [cal/mol]	Quelle
120,470	1186,905	DECHEMA Vol. I, Part 1c, S. 317 (30°C)
4,359	1506,201	DECHEMA Vol. I, Part 1c, S. 347 (rec. V.)
541,644	1284,255	DECHEMA Vol. I, Part 1c, S. 315 (1,013 bar)

---

## 10 Literaturverzeichnis

---

ANDERSON U. A. 1958

Anderson, D.K.; Hall, J.R.; Babb, A.L.: *Mutual Diffusion in Non-ideal Binary Liquid Mixtures*, J. Phys. Chem. 62 (1958), S. 404-408

BANDROWSKI UND KUBACZKA 1982

Bandrowski, J.; Kubaczka, A.: *On the prediction of diffusivities in multicomponent liquid systems*, Chem. Eng. Sci. 37 (1982), S. 1309-1313

BARDOW U. A. 2003

Bardow, A.; Marquardt, W.; Göke, V.; Koß, H.J.; Lucas, K.: *Model-Based Measurement of Diffusion Using Raman Spectroscopy*, AIChE J. 49 (2003), S. 323–334

BARDOW U. A. 2006

Bardow, A.; Göke, V.; Koß, H.J.; Marquardt, W.: *Ternary Diffusivities by Model-Based Analysis of Raman Spectroscopy Measurements*, AIChE J. 52 (2006), 12, S. 4004–4015

BAUR U. A. 1999

Baur, R.; Taylor, R.; Krishna, R.; Copati, J.A.: *Influence of mass transfer in distillation of mixtures with a distillation boundary*, Trans. IChemE 77A (1999), S. 561-565.

BIRD U. A. 1960

Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena*, New York: Wiley, 1960

BOLTZMANN 1894

Boltzmann, L.: *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten*, Wied. Ann. d. Phys. 53 (1894), S. 959-964

BOSSE UND BART 2006

Bosse, D.; Bart, H.-J.: *Prediction of Diffusion Coefficients in Liquid Systems*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), S. 1822-1828

BRONGNIART 1827

Brongniart, A.: *Mémoire sur la Génération et le Développement de l'Embryon dans les végétaux phanérogames*, Ann. Sci. Naturelles 12 (1827), S. 14-53

BROWN 1828

Brown, R.: *A brief Account of Microscopical Observations made in the Months of June, July and August, 1827, on the Particles contained in the Pollen of Plants; and on the general Existence of active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*, Phil. Mag. 4 (1828), S. 161-173

CALDWELL UND BABB 1956

Caldwell, C.S.; Babb, A.L.: *Diffusion in Ideal Binary Liquid Mixtures*, J. Phys. Chem. 60 (1956), S. 51-56

CRANK 1975

Crank, J.: *The mathematics of diffusion*, Oxford: Oxford University Press, 1975

CUSSLER 1976

Cussler, E.L.: *Multicomponent Diffusion*, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976

CUSSLER 1984

Cussler, E.L.: *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, Cambridge: Cambridge University Press, 1984

DANNER UND DAUBERT 1983

Danner, R.P.; Daubert, T.E.: *Manual for Predicting Chemical Process Design Data*, New York: AIChE, 1983

DARKEN 1948

Darken, L.S.: *Diffusion, Mobility And Their Interrelation Through Free Energy In Binary Metallic Systems*, Trans. AIME 175 (1948), S. 184-201

DULLIEN UND ASFOUR 1985

Dullien, F.A.L.; Asfour, A.F.A.: *Concentration Dependence of Mutual Diffusion Coefficients in Regular Binary Solutions: A New Predictive Equation*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 24 (1985), S. 1-7

DUNLOP U. A. 1972

Dunlop, P.J.; Steel, B.J.; Lane, J.E.: *Experimental Methods for Studying Diffusion in Liquids, Gases and Solids. In: Physical Methods of Chemistry*, Vol. 1, Part IV, Chapter IV, Weissberger, A. (Hrsg.), Rossiter, B.W. (Hrsg.); New York: Wiley-Interscience, 1972

EINSTEIN 1905

Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys. 17 (1905), S. 549-560

FICK 1855

Fick, A.: *Ueber Diffusion*, Pogg. Ann. 94 (1855), S. 59-86

FOURIER 1822

Fourier, J.B.: *Théorie analytique de la chaleur*, Paris: Didot, 1822

FUJITA UND GOSTING 1956

Fujita, H.; Gosting, L.J.: *An Exact Solution of the Equations for Free Diffusion in Three-component Systems with Interacting Flows, and its Use in Evaluation of the Diffusion Coefficients*, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), S. 1099-1106

GMEHLING UND ONKEN 1977

Gmehling, J.; Onken, U.: *DECHEMA Chemistry data series*, Bd. vol. I, Part 1: *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Frankfurt: DECHEMA, 1977

GRAHAM 1829

Graham, T.: *A short Account of Experimental Researches on the Diffusion of Gases through each other, and their Separation by mechanical means*, Q. J. Sci. Lit. Arts 27 (1829), S. 74-83

GRAHAM 1833

Graham, T.: *On the Law of the Diffusion of Gases*, Phil. Mag. 2 (1833), S. 175-190, S. 269-276 & S. 351-358

GRAHAM 1850

Graham, T.: *On the Diffusion of Liquids*, Phil. Trans. 140 (1850), S. 1-46

GRAY 1696

Gray, S.: *Several Microscopical Observations and Experiments*, Phil. Trans. 19 (1696), S. 280-287

HAMPE U. A. 1991

Hampe, M.J.; Schermuly, W.; Blaß, E.: *Decrease of Diffusion Coefficients near Binodal States of Liquid-liquid Systems*, Chem. Eng. Technol. 14 (1991), S: 219-225

HARTLEY UND CRANK 1949

Hartley, G.S.; Crank, J.: *Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes*, Trans. Faraday Soc. 45 (1949), S. 801-818

HAYDUK UND MINHAS 1982

Hayduk, W.; Minhas, B.S.: *Correlations for Prediction of Molecular Diffusivities in Liquids*, Can. J. Chem. Eng. 60 (1982), S. 295-299; Correction, 61(1983), S. 132

HSU U. A. 2000

Hsu, Y.D.; Tang, M.; Chen, Y.P.: *A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficient of binary liquid mixtures*, Fluid Phase Equilib. 173 (2000), S. 1-21

INGEN-HOUSZ 1784

Ingen-Housz, J.: *Bemerkungen über den Gebrauch des Vergrößerungsglases*, Vermischte Schriften physisch-medicinischen Inhalts, Wien: C. F. Wappler, Übers. und hrsg. von Nicolaus Molitor, Vol. 2, 1784, S. 122-126

KÄSHAMMER U. A. 1994

Käshammer, S.; Weingärtner, H.; Hertz, H.G.: *Ternary Diffusion in the System n-Propanol + 1-Chlorobutane + n-Heptane at 25° C*, Z. Phys. Chem. 187 (1994), S. 233-255

KENIG U. A. 1997

Kenig, E.Y.; Wiesner, U.; Górak, A.: *Modeling of Reactive Absorption Using the Maxwell-Stefan Equations*, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) S. 4325-4334

KOOIJMAN UND TAYLOR 1991

Kooijman, H.A.; Taylor, R.: *Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems*, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991), S. 1217-1222

KOOIJMAN 2002

Kooijman, H.A.: *A Modification of the Stokes-Einstein Equation for Diffusivities in Dilute Binary Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), S. 3326-3328

KOSANOVICH 1975

Kosanovich, G.M.: *A Predictive Theory for Transport Properties of Multicomponent Liquids*, Dissertation, State University of New York at Buffalo, 1975

KOSANOVICH UND CULLINAN 1976

Kosanovich, G.M.; Cullinan, H.T., Jr.: *A Study of Molecular Transport in Liquid Mixtures Based on the Concept of Ultimate Volume*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976), S. 41-45

KRISHNA UND VAN BATEN 2006

Krishna, R.; van Baten, J.M.: *Validating the Darken Relation for Diffusivities in Fluid Mixtures of Varying Densities by Use of MD Simulations*, Chem. Eng. Technol. 29 (2006), S. 761-765

LEAIST UND DENG 1992

Leaist, D.G.; Deng, Z.: *Doubling of the Apparent Rates of Diffusion of Aqueous Propanols near Compositions of Maximum Refractive Index*, J. Phys. Chem. 96 (1992), S. 2016-2018

LEE UND THODOS 1983

Lee, H.; Thodos, G.: *Generalized Treatment of Self-Diffusivity for the Gaseous and Liquid States of Fluids*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 22 (1983), S. 17-26

LEFFLER UND CULLINAN 1970

Leffler, J.; Cullinan, H.T., Jr.: *Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition. Binary Systems*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 9 (1970), S. 84-88

MAXWELL 1860A

Maxwell, J.C.: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Part I. On the Motions and Collisions of Perfectly Elastic Spheres*, Phil. Mag. 19 (1860), S. 19-32

MAXWELL 1860B

Maxwell, J.C.: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Part II. On the Process of Diffusion of two or more kinds of moving particles among one another*, Phil. Mag. 20 (1860), S. 21-37

MAXWELL 1867

Maxwell, J.C.: *On the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Trans. Roy. Soc. 157 (1867), S. 49-88; bzw. Phil. Mag. 35 (1868) 235, S. 129-145 & S. 185-217

MERSMANN U. A. 2005

Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik*, Berlin: Springer-Verlag, 2005, 2. Auflage

MILLER 1981

Miller, D.G.: *Series Expansion Methods for Extracting Ternary Diffusion Coefficients from Rayleigh Interferometric Data*, J. Solution Chem. 10 (1981), S. 831-846

MILLER U. A. 1986

Miller, D.G.; Vitagliano, V.; Sartorio, R.: *Some Comments on Multicomponent Diffusion: Negative Main Term Diffusion Coefficients, Second Law Constraints, Solvent Choices, and Reference Frame Transformations*, J. Phys. Chem. 90 (1986), S. 1509-1519

MILLER 1988

Miller, D.G.: *A Method for Obtaining Multicomponent Diffusion Coefficients Directly from Rayleigh and Guoy Fringe Position Data*, J. Phys. Chem. 92 (1988), S. 4222-4226

MÜLLER UND WINKELMANN 1999

Müller, O.; Winkelmann, J.: *Comparison of critical properties in binary and ternary liquid mixtures using light scattering techniques*, Phys. Rev. E 59 (1999), S. 2026-2038

NORTHROP UND ANSON 1929

Northrop, J.H.; Anson, M.L.: *A method for the determination of diffusion constants and the calculation of the radius and weight of the hemoglobin molecule*, J. Gen. Physiol. 12 (1929), S. 543-554

ONSAGER 1945

Onsager, L.: *Theories and problems of liquid diffusion*, Ann. N. Y. Acad. Sci. 46 (1945), S. 241-265

PERKINS UND GEANKOPLIS 1969

Perkins, L.R.; Geankoplis, C.J.: *Molecular Diffusion in a Ternary Liquid System with the Diffusing Component Dilute*, Chem. Eng. Sci. 24 (1969), S. 1035-1042

PERTLER 1996

Pertler, M.: *Die Mehrkomponenten-Diffusion in nicht vollständig mischbaren Flüssigkeiten*, Dissertation, Technische Universität München, 1996

POLING U. A. 2001

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P.: *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hill; 2001, Fifth Edition

PRAUSNITZ UND TAVARES 2004

Prausnitz, J.M.; Tavares, F.W.: *Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations*, AIChE J. 50 (2004), 4, S. 739-761

RAO UND BENNETT 1971

Rao, S.S.; Bennett, C.O.: *Steady State Technique for Measuring Fluxes and Diffusivities in Binary Liquid Systems*, AIChE J. 17 (1971), S. 75-81

REDDY UND DORAISWAMY 1967

Reddy, K.A.; Doraiswamy, L.K.: *Estimating Liquid Diffusivity*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 6 (1967), S. 77-79

REHFELDT UND STICHLMAIR 2007

Rehfeldt, S.; Stichlmair, J.: *Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids*, Fluid Phase Equilib. 256 (2007), S. 99-104

ROETZEL U. A. 1997

Roetzel, W.; Blömker, D.; Czarnetzki, W.: *Messung binärer Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser mit Hilfe der holographischen Interferometrie*, Chem. Ing. Techn. 69 (1997), S. 674-678

RONGE 1995

Ronge, G.: *Überprüfung unterschiedlicher Modelle für den Stoffaustausch bei der Rectifikation in Packungskolonnen*, Dissertation, RWTH Aachen, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995

RUTTEN 1992

Rutten, P.W.M.: *Diffusion in Liquids*, Dissertation, Technische Universität Delft, Delft: Delft University Press, 1992

SIDDIQI UND LUCAS 1986

Siddiqi, M.A.; Lucas, K.: *Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids*, Can. J. Chem. Eng. 64 (1986), S. 839-843

SPRINGER U.A. 2002

Springer, P.A.M.; van der Molen, S.; Baur, R.; Krishna, R.: *Experimental verification of the Maxwell-Stefan formulation in describing composition trajectories during azeotropic distillation*, Trans. IChemE 80A (2002), S. 654-666.

STEFAN 1871

Stefan, J.: *Über das Gleichgewicht und die Bewegung; insbesondere die Diffusion von Gasmengen*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 63 (1871), S. 63-124

STEPHAN UND MAYINGER 1992

Stephan, K.; Mayinger, F.: *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, Berlin: Springer-Verlag, 1992, 13. Auflage



STICHLMAIR UND FAIR 1998

Stichlmair, J.; Fair, J.R.: *Distillation - Principles and Practice*, New York: Wiley & Sons, 1998

STOKES 1950

Stokes, R.H.: *An Improved Diaphragm-cell for Diffusion Studies, and Some Tests of the Method*, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), S. 763-767

SVENSSON 1949

Svensson, H.: *An Interferometric Method for Recording the Refractive Index Derivative in Concentration Gradients*, Acta Chemica Scandinavica 3 (1949), S. 1170-1177

TAYLOR UND KOOIJMAN 1991

Taylor, R.; Kooijman, H.A.: *Composition Derivatives of Activity Coefficient Models (for the Estimation of Thermodynamic Factors in Diffusion)*, Chem. Eng. Comm. 102 (1991), S. 87-106

TAYLOR UND KRISHNA 1993

Taylor, R.; Krishna, R.: *Multicomponent Mass Transfer*, New York: John Wiley & Sons, 1993

THAM UND GUBBINS 1971

Tham, M.K.; Gubbins, K.E.: *Kinetic Theory of Multicomponent Dense Fluid Mixtures of Rigid Spheres*, J. Chem. Phys. 55 (1971), S. 268-279

TYN UND CALUS 1975A

Tyn, M.T.; Calus, W.F.: *Diffusion Coefficients in Dilute Binary Liquid Mixtures*, J. Chem. Eng. Data. 20 (1975), S. 106-109

TYN UND CALUS 1975B

Tyn, M.T.; Calus, W.F.: *Temperature and Concentration Dependence of Mutual Diffusion Coefficients of Some Binary Liquid Systems*, J. Chem. Eng. Data. 20 (1975), S. 310-316

TYRELL UND HARRIS 1984

Tyrell, H.J.V.; Harris, K.R.: *Diffusion in Liquids*, London: Butterworth, 1984

VAN BEIJEREN UND ERNST 1973A

van Beijeren, H.; Ernst, M.H.: *The Modified Enskog Equation*, Physica (Utrecht) 68 (1973), S. 437-456

VAN BEIJEREN UND ERNST 1973B

van Beijeren, H.; Ernst, M.H.: *The Modified Enskog Equation for Mixtures*, Physica (Utrecht) 70 (1973), S. 225-242

VAN DER PAS 1971

van der Pas, P.: *The discovery of the Brownian Motion*, Scientiarum historia, 13 (1971), S. 27-35

VEST 1979

Vest, C.M.: *Holographic interferometry*, New York: John Wiley & Sons, 1979

VIGNES 1966

Vignes, A.: *Diffusion in Binary Solutions - Variation of Diffusion Coefficient with Composition*, Ind. Eng. Chem. Fund. 5 (1966), S. 189-199

VITAGLIANO U. A. 1978

Vitagliano, V.; Sartorio, R.; Scala, S.; Spaduzzi, D.: *Diffusion in a Ternary System and the Critical Mixing Point*, J. Solution Chem. 7 (1978), 8, S. 605-621

WESSELINGH UND KRISHNA 1990

Wesselingh, J.A.; Krishna, R.: *Mass Transfer*, Chichester (England): Ellis Horwood, 1990

WESSELINGH UND KRISHNA 2000

Wesselingh, J.A.; Krishna, R.: *Mass Transfer in Multicomponent Mixtures*, Delft: Delft University Press, 2000

WILD 2003

Wild, A.: *Multicomponent Diffusion in Liquids*, Dissertation, Technische Universität München, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003

WILKE UND CHANG 1955

Wilke, C.R.; Chang, P.: *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*, AIChE J. 1 (1955), S. 264-270