

Flüssigdichte eines Gemisches

am Beispiel Ethanol-Wasser

Die Flüssigdichte von Gemischen wird in CHEMCAD nach einer idealen, linearen Mischungsregel berechnet, diese lautet:

$$\rho_m = \frac{\sum n}{\sum V}$$

Darin ist n die Molmenge und V das Volumen. Man unterscheidet zwischen idealen und realen Mischungen. Bei idealen Mischungen treten keine Volumeneffekte auf, während diese bei realen Mischungen mehr oder weniger stark zu finden sind. Die Voraussetzung der idealen Addition der Volumina ist meist nie gegeben. Daher ist die ideale Dichteformel eine Näherung, die es gilt zu verbessern. Man kann näherungsweise davon ausgehen, dass die Stoffe, welche ideale Phasengleichgewichte bilden, geringe Volumeneffekte aufweisen, während Stoffe, die sich z.B. beim Mischen sogar erwärmen, wie dies bei Ethanol und Wasser der Fall ist, starke Volumeneffekte haben werden.

Dies soll an einem konkreten Beispiel einer Ethanol-Wasser Mischung demonstriert werden. Mischt man 500 cm³ Ethanol (58,55 cm³/mol) = 8,54 mol mit 500 cm³ Wasser (18,06 cm³/mol) = 27,68 mol bei 25°C, so sollte das Mischungsvolumen 1000 cm³ betragen. Tatsächlich aber beträgt es nur 973,5 cm³, d.h. 26,44 cm³ weniger, [Gmehling: „Thermodynamik“ 2. Auflage S. 80]

Der Ansatz zur Berechnung dieses Effektes lautet

$$\Delta V = V_{real} - V_{id}$$

$$V_{real} = V_{id} + \Delta V$$

Definiert man die Größen auf ein Mol, so gilt $\Delta V = n \cdot \Delta v$. Darin ist n die Molmenge und Δv das spezifische molare Volumen. In diesem Beispiel gilt $n = n_1 + n_2 = 8,54 \text{ mol} + 27,68 \text{ mol} = 36,22 \text{ mol}$. Da $\Delta V = 26,44 \text{ cm}^3$ ist, wird $\Delta v = -0,73 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Nun gilt dieser Wert aber nur für die vorliegende Mischung. Es stellt sich daher die Frage, wie man dieses Ergebnis auf beliebige Mischungen zweier Stoffe übertragen kann. Dazu soll hier der Porteransatz dienen. Dieser Ansatz ist bekannt als der einfachste Ansatz zur Beschreibung der Exzessenthalpie $g^E = Ax_1x_2$ in einer binären Mischung. Führt man eine analoge Betrachtung zum Volumeneffekt als Exzessvolumen durch, so liegt es nahe, den Ansatz

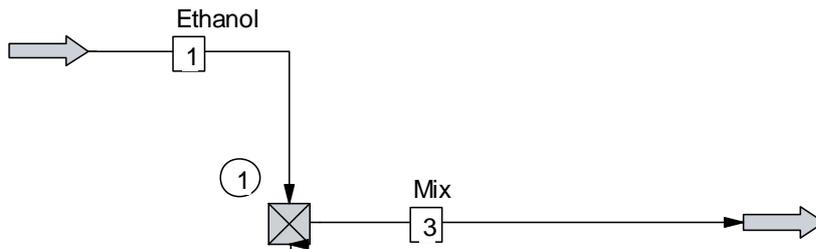
$$\Delta v_{12} = Ax_1x_2$$

zu wählen. Der Porteransatz erfüllt die Bedingung, dass bei $x_1=0$ und $x_2=0$ kein Mischungseffekt auftritt.

Darin sind x die Molbrüche. Es ergibt sich $x_1 = 8,54 / (8,54 + 27,68) = 0,2357$ und für $x_2 = 0,7643$. Mit $\Delta v_{12} = -0,73 \text{ cm}^3/\text{mol}$ wird $A = -4,0518 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Unter Verwendung dieses Modells lässt sich das Mischungsvolumen für alle Mischungsverhältnisse Ethanol-Wasser berechnen. Es ergibt sich der typische Verlauf mit einem Maximum gegenüber der idealen Mischungsdichte etwa bei 50%.

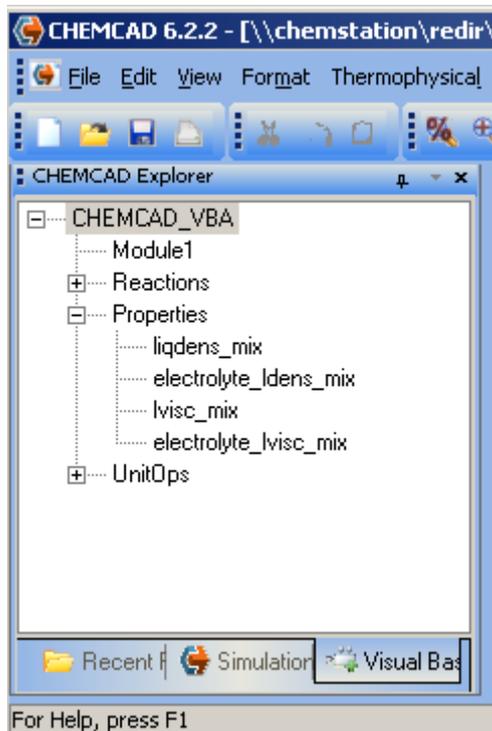
Die Umsetzung dieses Modells in CHEMCAD erfolgt am einfachsten mit Hilfe eines Jobs, der beide Stoffe miteinander mischt:



Stream No.	1	2	3
Name	Ethanol	Wasser	Mix
-- Overall --			
Molar flow kmol/h	0.0085	0.0277	0.0362
Mass flow kg/h	0.3934	0.4987	0.8921
Temp C	20.0000	25.0000	23.4370
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000	0.0000	0.0000
Enth MJ/h	-2.3743	-7.9080	-10.282
-- Liquid only --			
Actual dens kg/m3	790.3574	996.7087	916.4838
Actual vol m3/h	0.0005	0.0005	0.0010
Std liq m3/h	0.0005	0.0005	0.0010
Flowrates in kmol/h			
Ethanol	0.0085	0.0000	0.0085
Water	0.0000	0.0277	0.0277

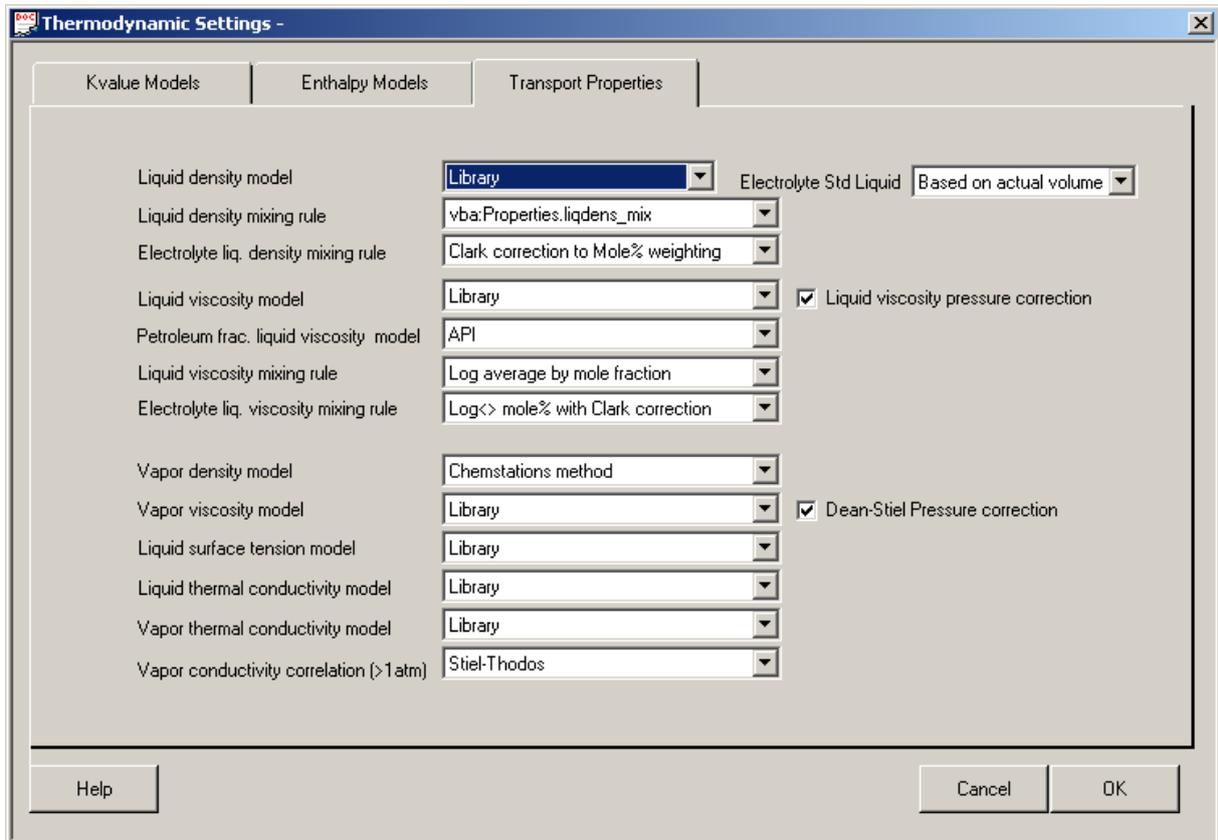
Edit Streams		
Flash Cancel OK		
Stream No.	1	2
Stream Name	Ethanol	Wasser
Temp C	20	25
Pres bar	1	1
Vapor Fraction	0	0
Enthalpy MJ/h	-2.374301	-7.908045
Total flow	8.540001	27.68
Total flow unit	mol/h	mol/h
Comp unit	mol/h	mol/h
Ethanol	8.540001	0
Water	0	27.68

Im CHEMCAD Explorer wählt man das Teilfenster Visual Basic:

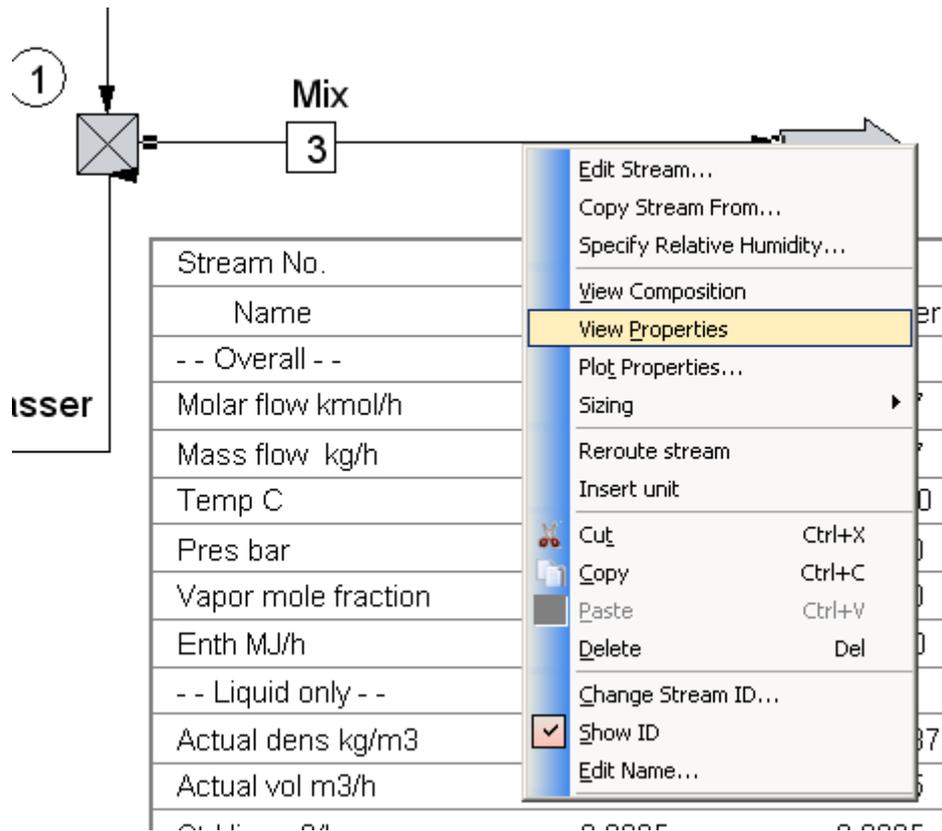


und darin „Properties, liqdens_mix“. Es öffnet sich automatisch der aktuelle VBA Code mit der Bedienungsumgebung, wie man sie mehr oder weniger in VBA von Excel gewohnt ist, und dem

üblichen Berechnungsalgorithmus für die Gemischdichte. Die Aktivierung dieser VBA Funktion erfolgt im Menü „Thermodynamic Settings, Transportproperties“



Darin wird unter „Liquid density mixing rule“ „vba:Properties.liqdens_mix“ gewählt. Um diese VBA Funktion der Gemischdichte durchzuführen, genügt es, mit der r. Maus auf den Strom 3 zu klicken und



„View Properties“ zu wählen.

Das Ergebnis erscheint automatisch im Hauptfenster:

Stream No.	3
Name	Mix
-- Overall --	
Molar flow kmol/h	0.0362
Mass flow kg/h	0.8921
Temp C	23.4370
Pres bar	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000
Enth MJ/h	-10.282
Tc C	314.4281
Pc bar	117.1398
Std. sp gr. wtr = 1	0.899
Std. sp gr. air = 1	0.850
Degree API	25.9633
Average mol wt	24.6296
Actual dens kg/m3	892.2440
Actual vol m3/h	0.0010
Std liq m3/h	0.0010
Std vap 0 C m3/h	0.8118
-- Liquid only --	
Molar flow kmol/h	0.0362
Mass flow kg/h	0.8921
Average mol wt	24.6296
Actual dens kg/m3	892.2441
Actual vol m3/h	0.0010
Std liq m3/h	0.0010
Std vap 0 C m3/h	0.8118
Cp kJ/kg-K	3.4091
Z factor	0.0014
Visc N-s/m2	0.0009898

Th cond W/m-K	0.3250
Surf. tens. N/m	0.0419

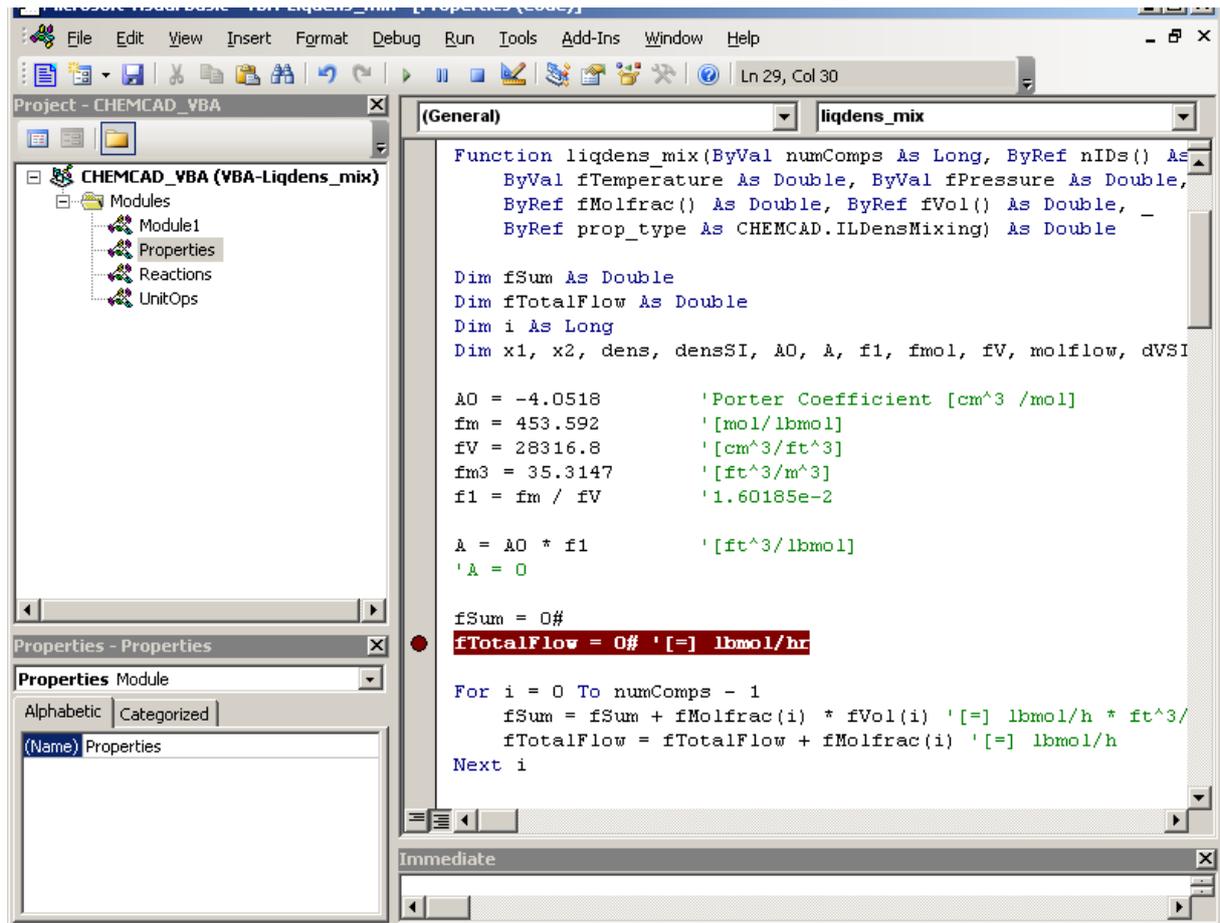
Wir halten fest, dass die hier gerechnete Dichte (ideal) = 892,244 kg/m³ (0,892244 g/cm³) beträgt. Aus den o.g. Daten lässt sich leicht berechnen, dass unter Berücksichtigung des Volumeneffektes die Dichte 0,9164 g/cm³ sein wird.

Mit $m_1 = 393,4$ g Ethanol (berechnet aus $8,54 \text{ mol} * 44 \text{ g/mol}$), sowie $V_1 = 500 \text{ cm}^3$ und $m_2 = 498,7$ g Wasser, sowie $V_2 = 500 \text{ cm}^3$ erhält man $m_{\text{gesamt}} = 892,1$ g bzw. 1000 cm^3 . Da das reale Mischungsvolumen gemäß der obigen Daten $V_{\text{gesamt}} = 973,5 \text{ cm}^3$ beträgt, ergibt sich daraus die Dichte zu $892,1 \text{ g} / 973,5 \text{ cm}^3 = 0,9164 \text{ g/cm}^3$.

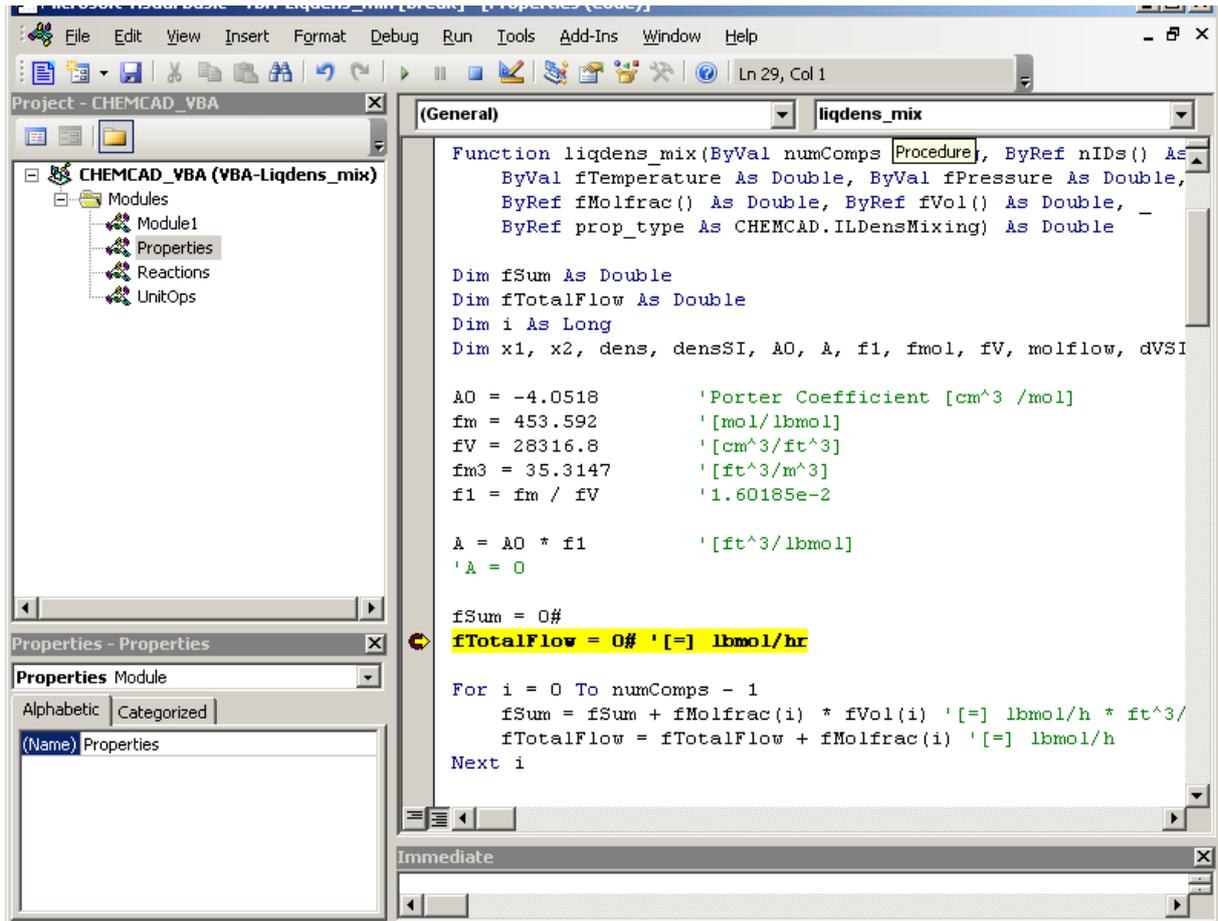
Um es gleich vorweg zu nehmen, genau das wird das Ergebnis sein, nachdem wir das oben besprochene Modell einführen:

Stream No.	3
Name	Mix
- - Overall - -	
Molar flow kmol/h	0.0362
Mass flow kg/h	0.8921
Temp C	23.4370
Pres bar	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000
Enth MJ/h	-10.282
Tc C	314.4281
Pc bar	117.1398
Std. sp gr. wtr = 1	0.899
Std. sp gr. air = 1	0.850
Degree API	25.9633
Average mol wt	24.6296
Actual dens kg/m ³	916.4838
Actual vol m ³ /h	0.0010
Std liq m ³ /h	0.0010
Std vap 0 C m ³ /h	0.8118
- - Liquid only - -	
Molar flow kmol/h	0.0362
Mass flow kg/h	0.8921
Average mol wt	24.6296
Actual dens kg/m ³	916.4838
Actual vol m ³ /h	0.0010
Std liq m ³ /h	0.0010
Std vap 0 C m ³ /h	0.8118
Cp kJ/kg-K	3.4091
Z factor	0.0014
Visc N-s/m ²	0.0009898
Th cond W/m-K	0.3250
Surf. tens. N/m	0.0419

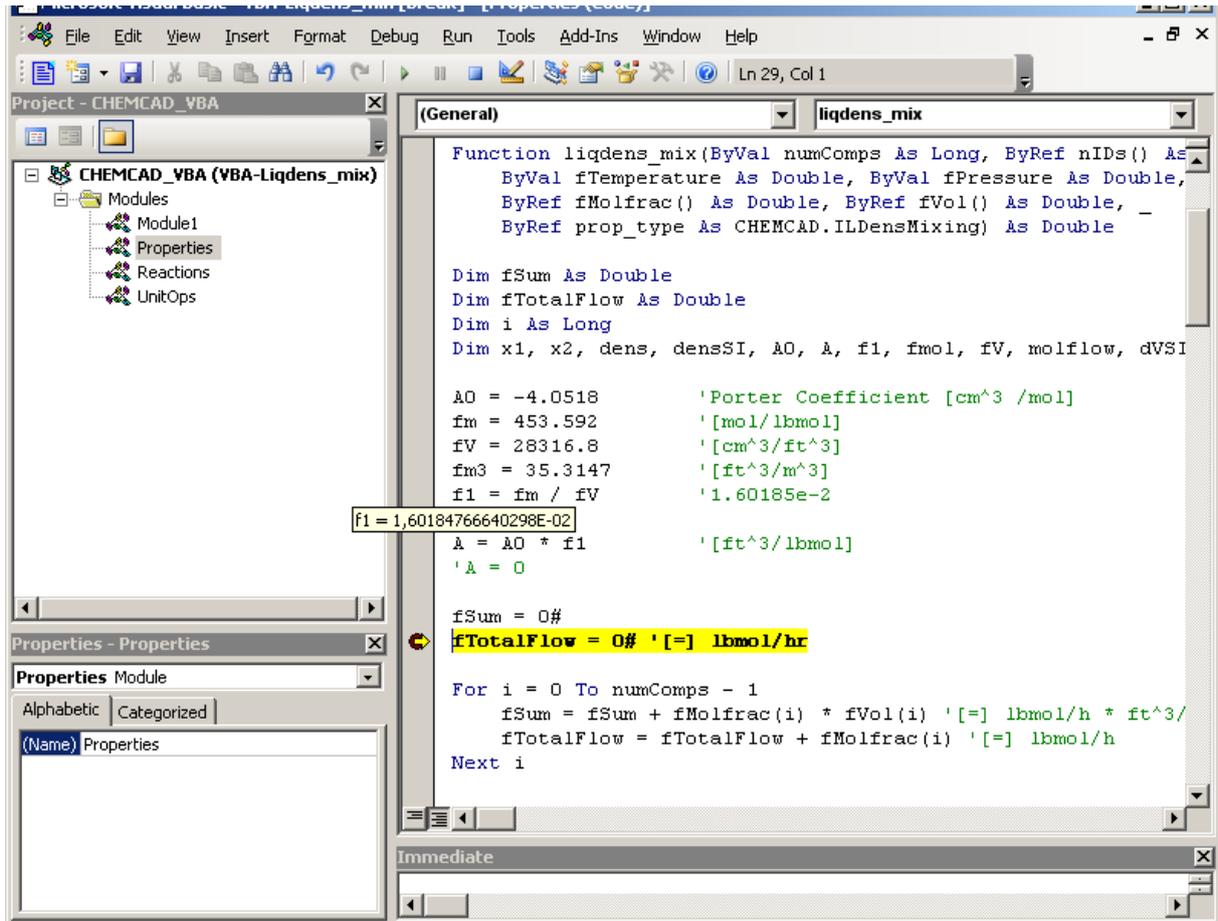
Intern rechnet CHEMCAD allerdings mit englischen Einheiten. Daher muß den Maßeinheiten besonderer Beachtung geschenkt werden. Zur Verfolgung der Berechnung bedienen wir uns beider Fenster, nämlich das von CHEMCAD und das von VBA. Wie hier dargestellt, ist ist VBA Fenster eine Zeile markiert:



Dies geschieht dadurch, dass man eine Zeile mit dem Cursor anwählt und dann die F9 Taste drückt. Wählt man nun mit der r.M. Taste „View Properties“, wie oben dargestellt, ändert sich im VBA Fenster folgendes:

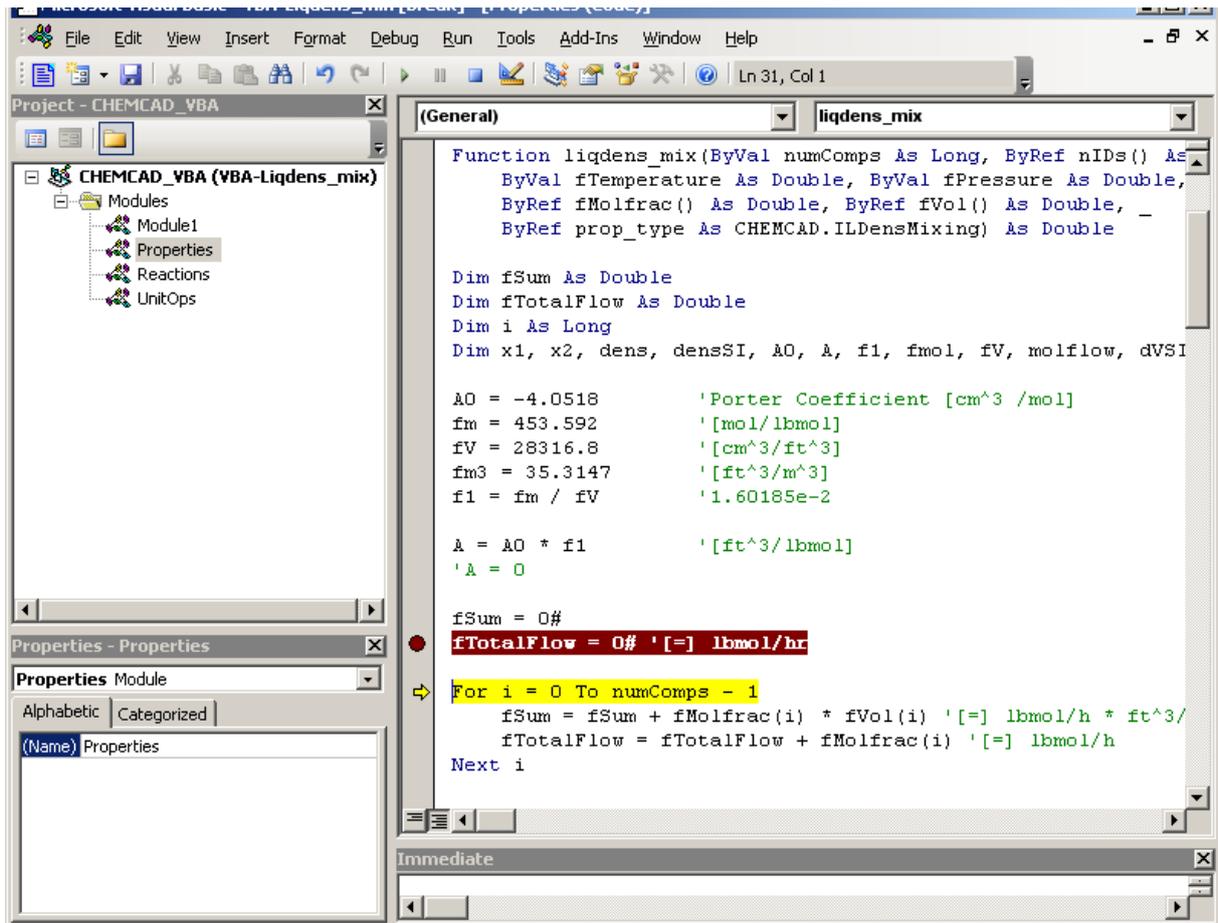


Die zuvor mit F9 markierte Zeile ist nun gelb. Das bedeutet, dass der Programmablauf an dieser Stelle stehen geblieben ist. Bewegt man nun die Maus auf eine Variable oberhalb, z.B. auf f1, so zeigt sich folgendes:



Es wird der Inhalt (Wert) der Variable f1 angezeigt. Das kann man mit jeder anderen Variable ebenfalls durchführen. Auf diese Weise verschafft man sich die Kenntnisse, welchen Wert die Variablen bis zu diesem Berechnungsablauf haben.

Drückt man nun die Taste F8, wandert die gelbe Markierung weiter, d.h. die Berechnung wird um eine Zeile fortgesetzt.

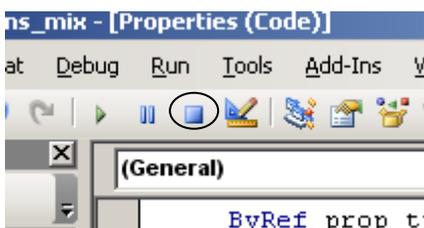


Durch weiteres Drücken von F8 kann man nun Schritt für Schritt erkennen, was das Programm tut. Und man kann jederzeit die Werte der Variablen prüfen.

Die im Programm eingefügten Kommentare, jeweils nach einem Semikolon, sollen insbesondere die Maßeinheiten verdeutlichen. Das Programm selbst ist nicht umfangreich. Jedoch schien es erforderlich, die Berechnung des Realvolumens in SI Einheiten durchzuführen, um die Ergebnisse mit manuellen Ergebnissen vergleichen zu können. Erst nachdem dies erfolgreich war, schien es gesichert, mit den englischen Einheiten fortzufahren.

Während des Programmierens wurden von Zeit zu Zeit Datensicherung durchgeführt: „File, Export File“. Einen Ausdruck erhält man mit „File, Print“.

Wenn alle Daten stimmen und die Tests sind beendet, nimmt man die F9 Markierung zweckmäßigerweise wieder raus (Zeile anwählen, F9 drücken). Man kann die Berechnung auch jederzeit in VBA unterbrechen, statt sie mit F8 bis zum Ende durchzuführen, indem man in



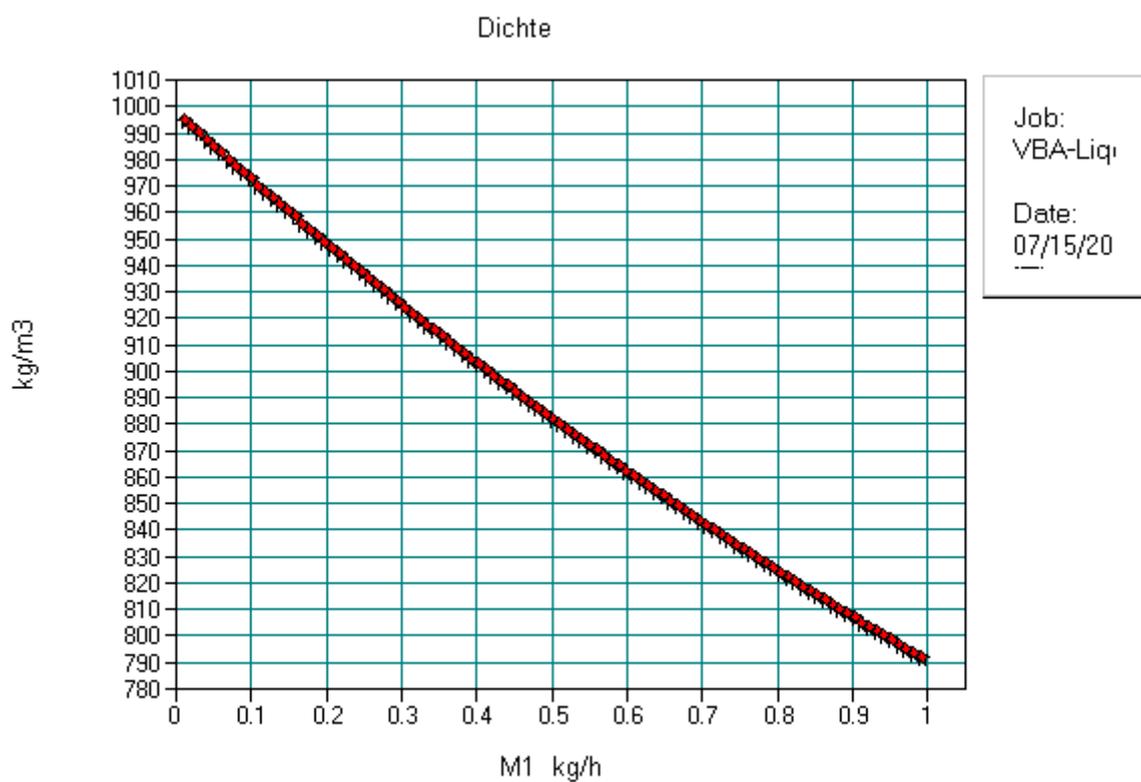
auf das kleine blaue Quadrat klickt [Reset].

Häufige Datensicherung ist unbedingt erforderlich, da bei schweren Fehlern Abstürze nicht zu vermeiden sind.

Das Berechnungsergebnis wird nun automatisch in den Resultaten von CHEMCAD verwendet. Dies gilt aber nur in diesem Job, also nicht etwa bei allen anderen Jobs, die ebenfalls Ethanol und Wasser beinhalten. Der Name des Jobs darf nicht geändert werden, da sonst alle Änderungen im VBA Code verloren gehen.

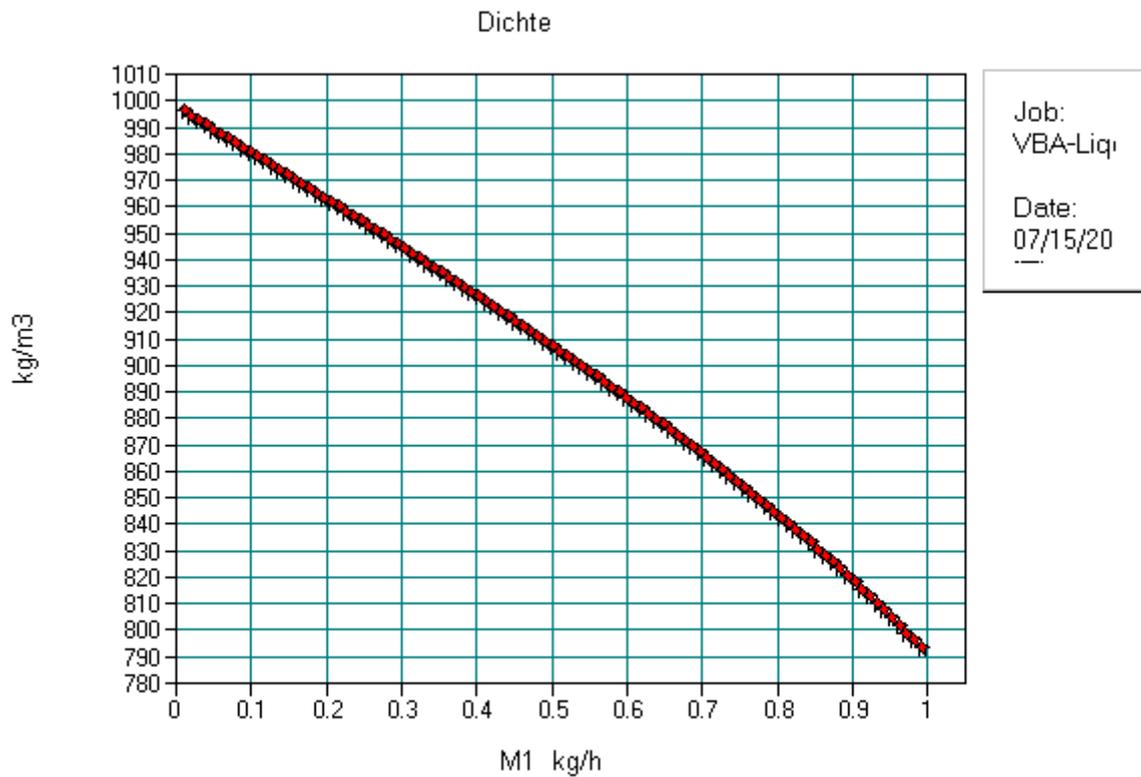
Per Sensitivity Study läßt sich der Dichteverlauf in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung ermitteln.

Zunächst das ideale Ergebnis:



★ Dichte 3

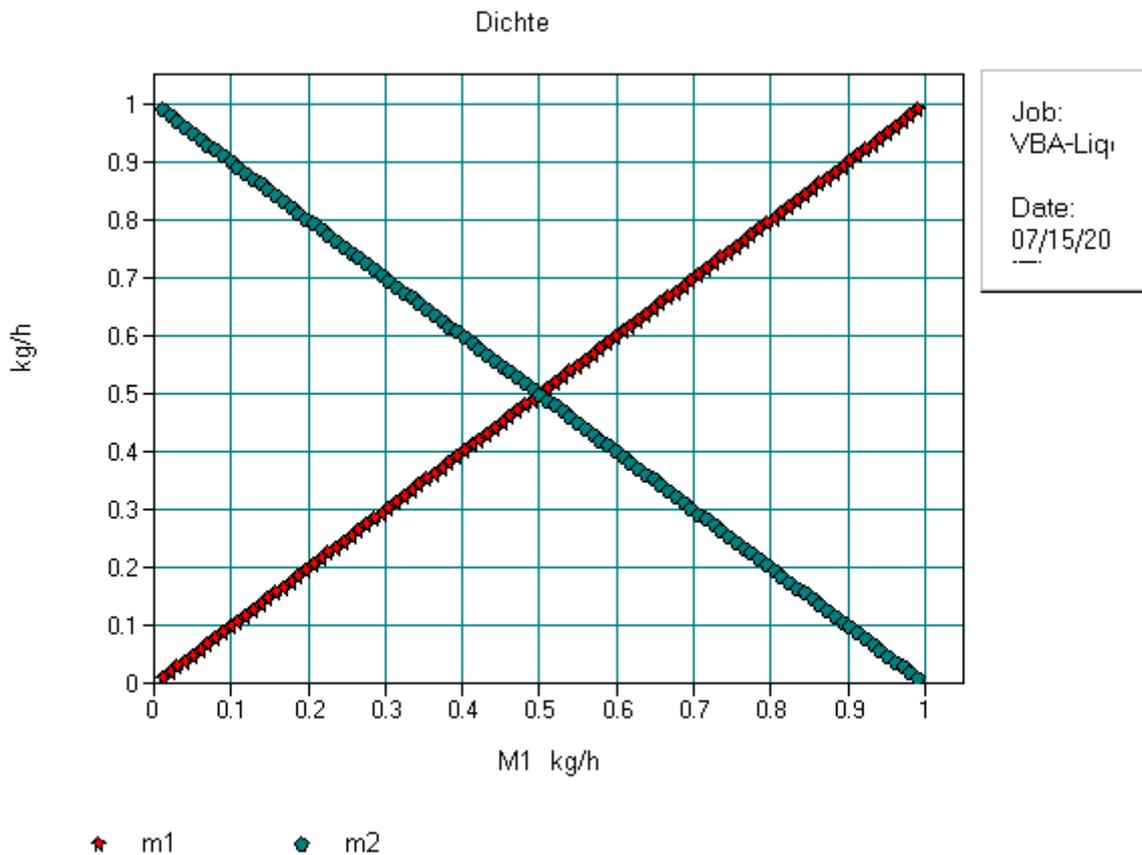
Die reale Dichte aus der VBA Funktion ergibt:



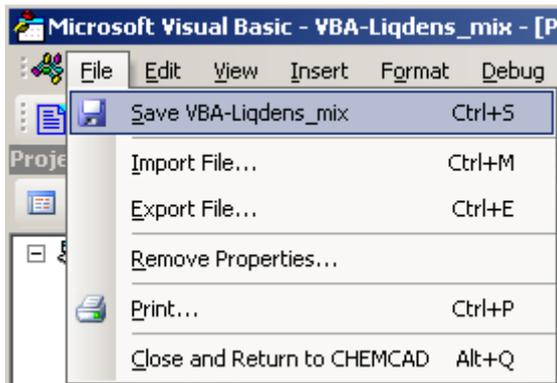
★ Dichte 3

Man erkennt leicht, dass der ideale Dichteverlauf leicht nach unten gebogen ist, während der reale leicht nach oben gebogen ist. Letzterer ist also stets größer als die ideale Dichte.

Die Sensitivitätsstudie wurde so erstellt, dass die Menge Ethanol von nahezu 0 kg/h bis nahezu 1 kg/h verändert wird, wobei ein Controller dafür sorgt, dass die zugemischte Wassermenge geradeso groß ist, dass die Gesamtmenge 1 kg/h beträgt. Daher ergibt sich für diese zwei Mengen folgende Verlauf:



Das Speichern des VBA Programms ist sehr wichtig und sollte über



„Save“ (Diskettensymbol), Export File und mit Print erfolgen. Insbesondere vor einer evtl. Änderung des CHEMCAD-Jobnamens ist das Speichern des Programms unbedingt erforderlich, da sonst die Gefahr besteht, dass das VBA-Programm unter dem neuen Jobnamen nicht eingeordnet werden kann. Im Notfall lässt es sich mit Import erneut einbinden.

Die o.g. Berechnung lässt sich auch auf ein Mehrstoffgemisch anwenden. Dies soll am Beispiel eines Dreistoffgemisches hergeleitet werden. Für das Zweistoffgemisch 12 errechnet sich das spezifische molare Excessvolumen nach

$$\Delta v_{12} = A x_1 x_2$$

Und daraus errechnet sich das Excessvolumen

$$\Delta V_{12} = (n_1 + n_2)\Delta v_{12}$$

Für die beiden anderen Kombinationen erhalten wir dann analog

$$\Delta v_{13} = A x_1 x_3$$

$$\Delta V_{13} = (n_1 + n_3)\Delta v_{13}$$

und

$$\Delta v_{23} = A x_2 x_3$$

$$\Delta V_{23} = (n_2 + n_3)\Delta v_{23}$$

Die Summe ergibt das Excessvolumen des Dreistoffgemisches.

$$\Delta V = \Delta V_{12} + \Delta V_{13} + \Delta V_{23}$$

Das Gesamtvolumen des Gemisches ergibt sich dann als Summe der Einzelvolumen sowie der Summe der Excessvolumen

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \Delta V$$

Somit gilt für die Dichte des Gemisches

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{V_1 + V_2 + V_3 + \Delta V}$$

Wolfgang Schmidt

September 2014