

# MEHRFACHLÖSUNGEN, FLEXIBILITÄT UND ANWENDUNGSGRENZEN DES NRTL-ANSATZES ZUR MODELLIERUNG UND VORAUSBERECHNUNG VON DAMPF-FLÜSSIG- -GLEICHGEWICHTEN

E. GREINER<sup>a</sup>, K. TAUBERT<sup>a</sup> und E. DONTH<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ und*

<sup>b</sup> *TH „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, DDR*

Eingegangen am 1. Juli 1975

Für den NRTL-Ansatz binärer Systeme wird die Abhängigkeit der Extremwerte der Freien Excessenthalpie von Nichtelektrolytmischungen von den NRTL-Parametern untersucht. Es wird eine Klassifizierung dieser Parameter durchgeführt: Falls sie innerhalb bestimmter Bereiche liegen, welche explizit angegeben werden, können sie mit einer gewissen Sicherheit zur Vorausberechnung ternärer und höherer Systeme verwendet werden. Falls sie außerhalb dieser Bereiche liegen, werden eine Reihe von zusätzlichen Prüfungen für notwendig erachtet.

Bestimmt man durch Computerausgleich die Parameter des NRTL-Ansatzes<sup>1</sup> aus binären Dampf-Flüssig-Gleichgewichten von Nichtelektrolytmischungen<sup>2</sup>, so erhält man unter bestimmten Umständen mehrere Parametersätze, die ohne nähere Prüfung eine etwa gleich gute Wiedergabe der Ausgangsdaten vermitteln. In dieser Arbeit sollen folgende Fragen untersucht werden: 1. Für welche binären Systeme treten mehrere Parametersätze auf? Diese Systeme werden hier durch die Extremwerte der  $G^E(x)$ -Kurve charakterisiert; eine ähnliche Untersuchung in bezug auf die Grenzaktivitätskoeffizienten haben Miyahara und Mitarbeiter<sup>3</sup> bereits durchgeführt. 2. Auf welche Weise wirkt sich der dritte Parameter auf die Flexibilität der Anpassung aus; gibt es Gebiete, in denen die Flexibilität eingeschränkt wird? 3. Sind alle binären Parametersätze gleichermaßen als Ausgangsbasis für eine Temperaturextrapolation bzw. für die Vorausberechnung von ternären und höheren Gleichgewichten geeignet?

Im Ergebnis wird eine für die Praxis der massenweisen Stoffdatenbereitstellung für Verfahreningenieure relevante Klassifizierung von binären NRTL-Parametern erhalten: Es wird ein „vertrauenswürdiger“ Bereich angegeben, in dem (auch durch die Erfahrung gestützt) in der Regel die NRTL-Parameter mit einer gewissen Sicherheit zur Nachbildung, Extrapolation sowie zur ternären und höheren Vorausberechnung angewendet werden können. Alle anderen NRTL-Parameter müssen als „prüfungsbedürftig“ angesehen werden: Kann man keine in der Darstellung äquivalente vertrauenswürdigen Parameter finden, dann muß man a) genau nachprüfen,

ob der spezielle Verlauf der Aktivitätskoeffizienten durch Messungen genügend gesichert ist, *b*) nachprüfen, ob das Verhalten durch stofflich bzw. temperaturmäßig benachbarte Systeme gestützt wird oder *c*) man muß prüfen (in der Regel experimentell), ob die ternären Vorausberechnungen unter Verwendung dieser binären Parameter für das vorliegende Problem ausreichend sind.

#### REDUZIERTES NRTL-DIAGRAMM DER EXTREMWERTE DER $G^E(\mathbf{x})$ -KURVE

Der NRTL-Ansatz kann durch geeignete Reduzierung in einen quasi-2-Parameteransatz umgeformt werden<sup>3-5</sup>,

$$\mathcal{Q} = x_1 x_2 \left[ \frac{t_{21} \exp(-t_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-t_{21})} + \frac{t_{12} \exp(-t_{12})}{x_1 \exp(-t_{12}) + x_2} \right], \quad (1)$$

mit den definierenden Beziehungen

$$\mathcal{Q} = \alpha G^E / RT, \quad (2)$$

$$t_{21} = \alpha C_{21} / RT, \quad (3)$$

$$t_{12} = \alpha C_{12} / RT. \quad (4)$$

( $T$  = Temperatur,  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $G^E$  = freie Excess-Enthalpie,  $C_{12}$ ,  $C_{21}$  und  $\alpha$  = adjustierbare NRTL-Parameter,  $x_i$  = Molenbrüche der flüssigen Phase).

Zur Charakterisierung der  $G^E$ -Kurve werden die Extremwerte verwendet, bezogen auf  $\mathcal{Q}$  ergeben sie sich aus

$$\partial \mathcal{Q} / \partial x = 0 \quad (5)$$

und Gl. (1). Man erhält zwei Beziehungen zwischen den vier Größen  $\mathcal{Q}_{\text{extr}}$ ,  $x_{\text{extr}}$ ,  $t_{12}$  und  $t_{21}$ . In Abb. 1 sind die Abhängigkeiten in Form eines Schichtliniendiagramms dargestellt (Linien konstanter Werte  $\mathcal{Q}_{\text{extr}}$ ,  $x_{\text{extr}}$  in einem  $t_{12} - t_{21}$ -Diagramm). Die „Blätter“  $\mathcal{Q}_{\text{extr}} > 0$  (rechts oben) und  $\mathcal{Q}_{\text{extr}} < 0$  (links unten) überlappen sich etwas, sie sind bei  $t_{12} = t_{21} = 0$  zusammengeheftet. Die  $t_{ij}$ -Parameter des Überlappungsbereiches ergeben  $G^E$ -Kurven mit einem Maximum und einem Minimum (S-Form).  $\mathcal{Q}_{\text{extr}}$  erreicht im rechten oberen Quadranten einen Extremwert (Berg<sup>5</sup>), seine Parameter sind  $x_{\text{extr}} = 0,5$ ,  $\mathcal{Q}_{\text{extr}} = 0,2785$  und  $t_{21} = t_{12} = 1,27846$ . Das gesamte Diagramm ist bezüglich der Geraden  $t_{21} = t_{12}$  symmetrisch, man hat nur  $x_{1\text{extr}}$  und  $x_{2\text{extr}}$  zu vertauschen.

Alle weiteren Angaben beziehen sich auf den Bereich der Abb. 1,

$$-3 \leq t_{21}, \quad t_{12} \leq +3 \tag{6}$$

vor dem Berg.

In dem Schichtliniendiagramm ergeben sich eine Reihe charakteristischer Kurven bzw. Bereiche, die in Abb. 2 und 3 nochmals gesondert dargestellt sind.

*Überlappungsbereich (S-förmige  $G^E(x)$ -Kurven)*

Grenzlinsen ( $x \stackrel{\text{def}}{=} x_1$ )

$$S_p^1 - O - S_n^1 : \partial \mathcal{Q} / \partial x = 0 \quad \text{für } x = 0, \quad \gamma_1^\infty = 1, \tag{7}$$

$$S_p^2 - O - S_n^2 : \partial \mathcal{Q} / \partial x = 0 \quad \text{für } x = 1, \quad \gamma_2^\infty = 1.$$

An diesen Grenzlinsen wandert das eine Extremum von  $G^E$  gerade aus dem Bereich  $x = 0 \dots 1$  heraus, wenn der Überlappungsbereich verlassen wird; für dieses Extremum gilt  $\mathcal{Q}_{\text{extr}} \rightarrow 0$ .

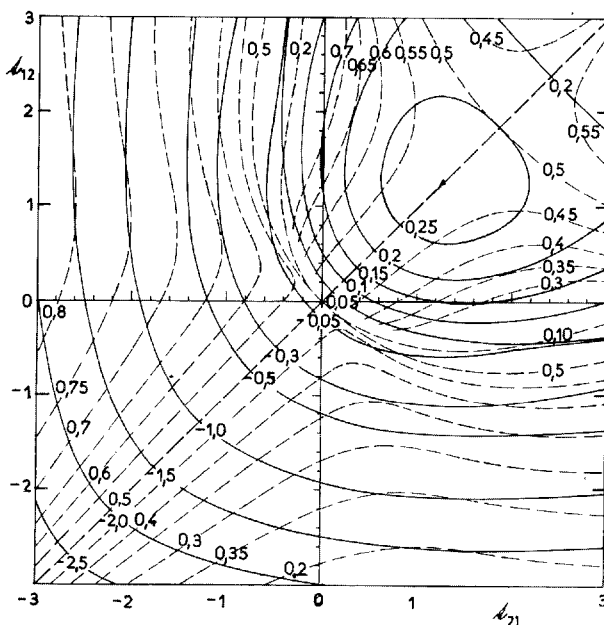


ABB. 1

Schichtliniendiagramm der Abhängigkeit  $\mathcal{Q}_{\text{extr}} = \alpha G_{\text{extr}}^E / RT$  und  $x_{\text{extr}}$  von den NRTL-Parametern  $t_{12}$  und  $t_{21}$ , vgl. Gl. (1)–(5)

Ausgezogen =  $\mathcal{Q}_{\text{extr}}$ , strichliert =  $x_{1\text{extr}}$ .

Der analytische Ausdruck für die Linie  $S_p^1 - O - S_n^1$  lautet

$$S_p^1 - O - S_n^1: t_{21} = -t_{12} \exp(-t_{12}), \quad (8)$$

für die andere gilt die entsprechende Gleichung. Im Überlappungsbereich existieren zwei Scharen von  $\mathcal{Q}_{\text{extr}}$ - und  $x_{\text{extr}}$ -Kurven, eine entspricht dem Maximum und eine dem Minimum von  $\mathcal{Q}(x)$ .

*Wendepunktbereich (Wendepunkt in  $G^E(x)$ -Kurven)*

Grenzlinien:

$$\begin{aligned} W_1 - O - W_4: \quad \partial^2 \mathcal{Q} / \partial x^2 = 0, \quad \partial \ln \gamma_2 / \partial x = 0 \quad \text{für } x = 1, \\ W_2 - O - W_3: \quad \partial^2 \mathcal{Q} / \partial x^2 = 0, \quad \partial \ln \gamma_1 / \partial x = 0 \quad \text{für } x = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

An diesen Grenzlinien wandert der Wendepunkt, der zwischen  $W_1 - O - W_3$  und  $W_2 - O - W_4$  auftritt, gerade aus dem Bereich  $x = 0 \dots 1$  heraus. Der analytische

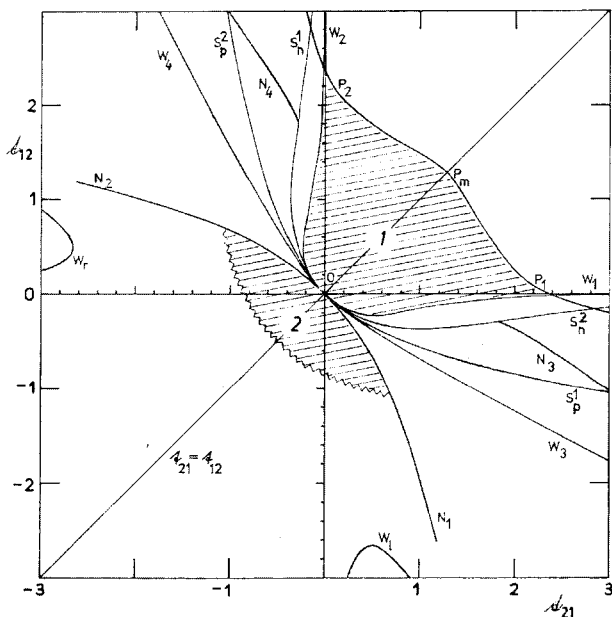


ABB. 2

Besondere Linien über der  $t_{12} - t_{21}$ -Ebene

S-Linien nach Gl. (7), W-Linien nach Gl. (9) und Berührungslinien P und N nach Gl. (11). Die vertrauenswürdigen Bereiche 1 und 2 entspr. Gl. (12) und (13) sind schraffiert dargestellt.

Ausdruck für die Linie  $W_1 - O - W_4$  (Wendepunkt für  $x = 0$ ) lautet

$$W_1 - O - W_4: t_{21} \exp(-2t_{21}) + t_{12} \exp(t_{12}) = 0, \quad (10)$$

ein analoger gilt für  $W_2 - O - W_3$ .

Die Verhältnisse in den Bereichen  $\Omega > 0$  und  $\Omega < 0$  unterscheiden sich ganz erheblich, was durch weitere Linien charakterisiert werden soll. Dazu sollen noch zwei Begriffe eingeführt werden:

*Mehrfachlösungen* vom Grade  $n$  heißen  $n$  verschiedene Parametersätze  $(t_{12}, t_{21})^{(i)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $n > 1$ , welche zu gleichem  $\Omega_{\text{extr}}$  bei gleichem  $x_{\text{extr}}$  führen.

*Berührungslinien* heißen Linien, wo sich im  $t_{12} - t_{21}$ -Diagramm die  $\Omega_{\text{extr}}$ -Linien (d.h. Linien, auf denen  $\Omega_{\text{extr}} = \text{const.}$ ) und  $x_{\text{extr}}$ -Linien berühren; dort verschwindet die Funktionaldeterminante

$$\Delta = \frac{\partial(\Omega_{\text{extr}}, x_{\text{extr}})}{\partial(t_{12}, t_{21})} = 0. \quad (11)$$

Es gilt folgendes wichtige Theorem: Im  $\Omega_{\text{extr}} - x_{\text{extr}}$ -Diagramm werden die Bereiche von Mehrfachlösungen mit unterschiedlichem Grade  $n$  durch die Berührungslinien getrennt.

In dem hier betrachteten Bereich (6) gibt es 4 Berührungslinien, welche 6 solche Bereiche trennen, vgl. Tabelle I und II und Abb. 3; durch die W- und S-Linien erfolgt eine weitere Klassifizierung<sup>8,14</sup>.

#### Berührungslinie $P_1 - P_m - P_2$

Sie läuft in der Abb. 1 und 2 über den Berg und gibt das maximale  $\Omega_{\text{extr}}$  an, das zu einem gegebenen  $x_{\text{extr}}$  erreicht werden kann; sie trennt die Bereiche A und O.

*Beispiel 1:*  $\Omega_{\text{extr}} = 0,1655$  ist nur für  $0,3 \leq x_{\text{extr}} \leq 0,7$  möglich;  $\Omega_{\text{extr}} = 0,2$  existiert bei  $x_{\text{extr}} = 0,7$  nicht. Als *hinter dem Berg* liegend werden solche Parameter  $t_{12}, t_{21}$  bezeichnet, die im Diagramm Abb. 2 rechts oberhalb der Linie  $P_1 - P_m - P_2$  liegen. Diese Parameter führen im allgemeinen zu unrealistisch großen Grenzaktivitätskoeffizienten<sup>5</sup>.

TABELLE I

Bereiche mit Mehrfachlösungen

Gebiet	O	A	B	C	D	E
Zahl der Parametersätze im Bereich (6)	0	1	2	4	3	1

TABELLE II  
Zahlenwerte der Berührungslinien

$x_{\text{extr}}$	$\varrho_{\text{extr}}$	$t_{21}$	$t_{12}$	$x_{\text{extr}}$	$\varrho_{\text{extr}}$	$t_{21}$	$t_{12}$
Linie O—N <sub>2</sub>				Linie O—N <sub>2</sub>			
0,50	0,0000	0,0000	0,0000	0,62	-0,1996	-0,8411	0,5901
0,51	-0,0014	-0,0609	0,0591	0,64	-0,2745	-1,0036	0,6656
0,52	-0,0054	-0,1236	0,1164	0,66	-0,3628	-1,1726	0,7363
0,53	-0,0122	-0,1880	0,1718	0,68	-0,4656	-1,3485	0,8031
0,54	-0,0217	-0,2541	0,2254	0,70	-0,5841	-1,5319	0,8669
0,55	-0,0339	-0,3219	0,2771	0,72	-0,7197	-1,7236	0,9287
0,56	-0,0489	-0,3913	0,3270	0,74	-0,8743	-1,9249	0,9893
0,57	-0,0667	-0,4623	0,3751	0,76	-1,0500	-2,1372	1,0498
0,58	-0,0874	-0,5349	0,4214	0,78	-1,2794	-2,3624	1,1112
0,59	-0,1110	-0,6091	0,4660	0,80	-1,4767	-2,6034	1,1802
0,60	-0,1375	-0,6849	0,5089				
Linie N <sub>4</sub>				Linie N <sub>4</sub>			
0,10	-0,0020	-0,3251	1,8868	0,44	-0,0852	-0,5805	2,3390
0,15	-0,0048	-0,3436	1,9277	0,46	-0,1008	-0,6161	2,3923
0,20	-0,0093	-0,3655	1,9737	0,48	-0,1195	-0,6572	2,4529
0,25	-0,0160	-0,3920	2,0260	0,50	-0,1421	-0,7046	2,5223
0,30	-0,0258	-0,4249	2,0869	0,52	-0,1693	-0,7596	2,6026
0,32	-0,0309	-0,4404	2,1143	0,54	-0,2024	-0,8233	2,6963
0,35	-0,0400	-0,4668	2,1596	0,56	-0,2425	-0,8969	2,8064
0,38	-0,0516	-0,4980	2,2108	0,58	-0,2909	-0,9814	2,9367
0,40	-0,0610	-0,5221	2,2492	0,60	-0,3491	-1,0776	3,0915
0,42	-0,0720	-0,5494	2,2917				
Linie P <sub>m</sub> —P <sub>2</sub>				Linie P <sub>m</sub> —P <sub>2</sub>			
0,50	0,2785	1,2785	1,2785	0,70	0,1655	0,1412	2,1296
0,51	0,2779	1,1949	1,2539	0,72	0,1540	0,0916	2,1980
0,52	0,2760	1,1075	1,4196	0,74	0,1431	0,0478	2,2675
0,53	0,2731	1,0204	1,4768	0,76	0,1328	0,0085	2,3391
0,54	0,2693	0,9364	1,5278	0,78	0,1231	-0,0273	2,4141
0,55	0,2646	0,8566	1,5744	0,80	0,1137	-0,0604	2,4938
0,56	0,2592	0,7817	1,6180	0,82	0,1046	-0,0917	2,5801
0,57	0,2533	0,7115	1,6596	0,84	0,0956	-0,1219	2,6750
0,58	0,2469	0,6460	1,6997	0,86	0,0866	-0,1516	2,7817
0,59	0,2402	0,5850	1,7386	0,88	0,0774	-0,1819	2,9045
0,60	0,2333	0,5282	1,7767	0,90	-0,0679	-0,2137	3,0503
0,62	0,2191	0,4264	1,8508	0,92	0,0579	-0,2485	3,2303
0,64	0,2048	0,3386	1,9225	0,94	0,0470	-0,2888	3,4659
0,66	0,1910	0,2630	1,9925	0,96	0,0349	-0,3399	3,8055
0,68	0,1779	0,1978	2,0613	0,98	0,0207	-0,4175	4,4061

Berührungslinien  $N_1 - O - N_2, N_3$  und  $N_4$ 

Diese drei Linien charakterisieren das komplizierte Verhalten des NRTL-Ansatzes, wenn ein Minimum in der  $\Omega(x)$ -Linie auftritt ( $G^E$ -Minimum für  $\alpha > 0$ ,  $G^E$ -Maximum für  $\alpha < 0$ ). Die topologischen Verhältnisse sind Abb. 3 zu entnehmen, sie sollen durch einige Beispiele erläutert werden.

*Beispiel 2:* (aus dem Gebiet C). Zu  $\Omega_{extr} = -0,05$ ,  $x_{extr} = 0,45$  gehören 4 Parametersätze  $(t_{21}, t_{12})^{(i)}$ : I: 0,1572,  $-0,2986 \in 2$ ; II: 0,5060,  $-0,4702$ ; III:  $-0,5787, +1,0487$ ; IV:  $-0,2594, +4,5444$ . Die zu I und II gehörigen  $\Omega(x)$ -Kurven unterscheiden sich nur sehr wenig, sie haben keine S-Form. Die zu III und IV gehörigen Kurven haben S-Form. (Bei entsprechenden Startbedingungen können im Prinzip vom Computer alle vier Sätze als Optimum einer Adjustierung erhalten werden!)

*Beispiel 3:* (Grenzpunkt DCE). Zu  $\Omega_{extr} = -0,14205$ ,  $x_{extr} = 0,5$  gehören folgende Parameterpaare  $(t_{21}, t_{12})^{(i)}$ : I + I':  $-0,2525, -0,2524 \in 2$ , II:  $-0,7046, +2,5223$ ; III:  $+2,5223, -0,7046$ .

Die Zahlenwerte der Berührungslinien sind in Tabelle II gegeben; zur Konstruktion der Abb. 3 beachte man die Symmetrien.

## FLEXIBILITÄT DES NRTL-ANSATZES

Entsprechend der Gl. (2),  $Q = \alpha G^E/RT$ , kann die Wirkung einer Veränderung von  $\alpha$  in den Abb. 1–3 dadurch veranschaulicht werden, daß das System – dargestellt durch einen Punkt in diesem Diagramm – längs der  $x_{extr}$ -Linien verschoben wird. Die Flexibilität ist im allgemeinen dadurch gegeben, daß mit veränderlichen  $\alpha$  bei gegebenen  $G_{extr}^E$  und  $x_{extr}$  die Grenzaktivitätskoeffizienten veränderlich sind; aus den Diagrammen von Miyahara und Mitarbeitern<sup>3</sup> kann entnommen werden, daß im allgemeinen mit steigendem Betrage  $|\alpha|$  die Beträge  $|\ln \gamma_i^\infty|$  auch zunehmen.

Es ist aber zu beachten, daß in der Umgebung der Berührungslinien die Flexibilität eingeschränkt wird. Das liegt daran, daß die Funktionaldeterminante  $\Delta$  ver-

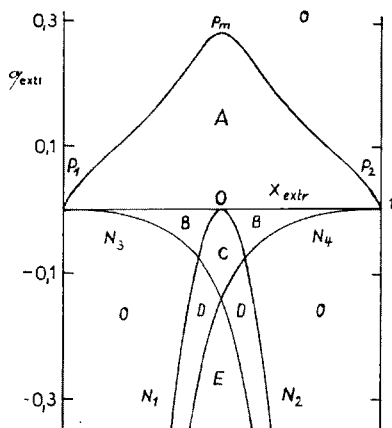


ABB. 3

Berührungslinien über der  $\Omega_{extr} - x_{extr}$ -Ebene

Linien wie Abb. 2, Bereiche der Mehrfachlösungen A, B, C usw. nach Tabelle I.

schwindet; d. h. bekanntlich, daß die lokale Abbildung des  $t_{12} - t_{21}$ -Diagramms auf das  $\varrho_{\text{extr}} - x_{\text{extr}}$ -Diagramm dort nicht gegenseitig eindeutig ist.

*Beispiel 4:* Ein System bei einer Temperatur  $T$  sei im  $t_{ij}$ -Diagramm durch einen Punkt  $P$  mit  $\Delta = 0$  in Abb. 4 charakterisiert:  $\varrho_{\text{extr}} = 0,20$ ,  $x_{\text{extr}} = 0,35$ . Bei einer anderen Temperatur  $T_1$  verschiebe sich das  $x_{\text{extr}}$  auf  $x_{\text{extr}} = 0,30$ ; während  $G^E$  festbleibe. Es ist dann nicht möglich, bei konstantem  $\alpha$  diese Veränderung in einer näheren Umgebung von  $P$  zu realisieren, was für einen Punkt mit genügend großem Betrag von  $\Delta$  ohne weiteres möglich wäre. Um dieses System bei  $T_1$  ebenfalls darzustellen, muß  $\alpha$  verkleinert werden. Das bedeutet, daß die durch  $\alpha$  vermittelte Flexibilität, die sonst keiner solchen Bedingung unterworfen ist, in der Umgebung der Berührungslinie  $\Delta = 0$  eingeschränkt wird.

#### KLASSIFIZIERUNG DER NRTL-PARAMETER

Nach den gemachten Ausführungen kann man gegen NRTL-Parameter aus bestimmten Bereichen trotz befriedigender Nachbildung einer binären Meßreihe folgende Einwände erheben:

a) Sie liegen in der Umgebung der Berührungslinien und haben daher im Vergleich zu anderen eine verminderte Flexibilität (Anpassungsfähigkeit). b) Sie liegen hinter dem Berg und haben wahrscheinlich zu große Grenzaktivitätskoeffizienten (genauer zu große  $|\ln \gamma_i^\infty|$ ). c) Sie haben betragsmäßig sehr große negative  $\varrho_{\text{extr}}$  und haben evtl. deshalb zu große  $|\ln \gamma_i^\infty|$  zur Folge. (Als Grenze kann man betragsmäßig etwa die Gipfelwerte des Berges annehmen, d. h.  $\varrho_{\text{extr}} = -0,3$ .) d) Sie liegen in einem der Bereiche  $B, C, D$  mit Mehrfachlösungen, d. h. es gibt noch andere  $t_{ij}$ -Parameter, die evtl. besser zur Darstellung, Temperaturextrapolation und ternären Vorausberechnung geeignet sind als die (mehr oder weniger zufällig) gefundenen. Man kann nicht annehmen, daß die z. T. sehr verschiedenen  $t_{ij}$ -Parameter zu einem  $\varrho_{\text{extr}} - x_{\text{extr}}$ -Wertepaar gleich gute Ergebnisse liefern. Die Erfahrung zeigt<sup>7,8</sup>, daß man in diesem Fall diejenige Lösung nehmen sollte, deren  $t_{ij}$ -Parameter im Bereich 2, Gl. (13), liegen.\*

Die NRTL-Parameter, gegen die solche Einwände erhoben werden können, sollen als *prüfungsbedürftig* bezeichnet werden. Sie bilden in der Abb. 2 Bereiche. Deren Komplement-Bereiche 1 und 2 sind dort schraffiert dargestellt und sollen *vertrauenswürdig* genannt werden.

In der Literatur sind viele erfolgreich ternäre Vorausberechnungen und Temperaturkorrelationen auf der Basis NRTL gemacht worden, vgl. z. B.<sup>6</sup>. In fast allen

\* Dafür kann auch ein theoretisches Argument angegeben werden: Der Bereich 2 liefert aus den Gebieten  $B, C, D$  diejenigen Lösungen, bei denen beide  $t_{ij}$  betragsmäßig relativ klein sind, vgl. I bzw. I' aus dem Beispiel 2 und 3. Die anderen Lösungen aus  $B, C, D$  haben wenigstens einen betragsmäßig relativ ziemlich großen  $t_{ij}$ -Parameter. Um die gleichen  $\varrho_{\text{extr}} - x_{\text{extr}}$ -Werte darzustellen, muß dann durch den NRTL-Ansatz binär eine Art „Kompensation großer Zahlen“ auftreten, die beim ternären Fall nicht auftreten muß, sie kann in bestimmten  $x$ -Bereichen „aus dem Gleichgewicht“ kommen.



Fällen sind dazu vertrauenswürdige Parameter im oben definierten Sinne verwendet worden. Auch die in Leuna gemachten mehrjährigen Erfahrungen sind eine Stütze dieser Aussage, vgl. auch<sup>7</sup>.

Wir erhalten damit folgende *Klassifizierung* für den allgemeinen Fall, d. h. für die Beurteilung einer massenweisen Bereitstellung von Stoffdaten für den Verfahreningenieur. (Im besonderen Fall, im Hinblick auf detaillierte und umfassende Untersuchung einzelner Systeme bzw. Systemreihen ist diese Klassifizierung nicht relevant<sup>14</sup>).

### Vertrauenswürdige Parameter

Sie liegen in den in Abb. 2 schraffierten Gebieten 1 und 2. Ihre Grenzen lassen sich durch folgende Bedingungen angeben, wobei noch ein gewisser Sicherheits-Abstand davon zweckmäßig ist.

1: Der Bereich innerhalb der Linien

$$P_1 - P_m - P_2 - S_n^1 - O - S_n^2 \quad (12)$$

2: Der Bereich innerhalb der Linien

$$N_1 - O - N_2 \quad \text{und} \quad \varrho_{\text{extr}} \sim -0,3. \quad (13)$$

Nach unseren Erfahrungen bewegt sich  $\alpha$  innerhalb folgender Grenzen

$$0,02 \lesssim |\alpha| \lesssim 2. \quad (14)$$

Fast ideale Systeme ( $G^E \sim 0, H^M \sim 0$ ) sollten nicht adjustiert werden (d. h. man setzt  $C_{ij} = 0$ ), falls nicht der Dampfdruckunterschied der beiden Komponenten sehr groß ist.

Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß sich im Bereich 1 die  $x_{\text{extr}}$  in den Grenzen  $0,25 \lesssim x_{\text{extr}} \lesssim 0,75$  bewegen, dort gilt  $G^E > 0$  für  $\alpha > 0$  und  $G^E < 0$  für  $\alpha < 0$ . Im Be-

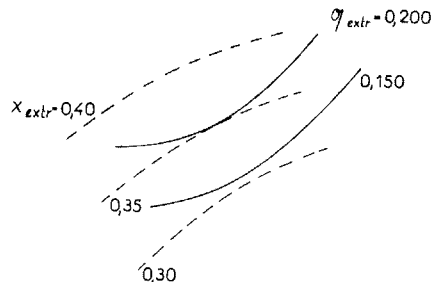


ABB. 4

Erläuterung des Beispiels 4 zur eingeschränkten Flexibilität

reich 2 gelten die umgekehrten Relationen,  $x_{\text{extr}}$  bewegt sich im Bereich  $0,35 \lesssim x_{\text{extr}} \lesssim 0,65$ .

Die vertrauenswürdigen Parameter können für verfahrenstechnische Zwecke mit einer gewissen Sicherheit zur Vorausberechnung ternärer und höherer Phasengleichgewichte allein aus binären Daten und zur Temperaturextrapolation verwendet werden. Voraussetzung dafür ist natürlich die befriedigende Reproduktion der binären Ausgangsdaten, im zweiten Falle als Basis die Meßwerte über einen nicht zu kleinen Temperaturbereich  $\Delta T > 30$  K oder gleichzeitiger befriedigender Ausgleich einer  $H^M(x)$ -Kurve<sup>8</sup> ( $H^M$  = Mischungsenthalpie). Dort können auch  $T$ -abhängige Parameter  $C_{12}$ ,  $C_{21}$  und  $\alpha$  verwendet werden, bei der  $T$ -Extrapolation hat man zu sichern, daß die Bereiche 1 bzw. 2 nicht verlassen werden.

Eine Mitadjustierung des (auch ggf. temperaturabhängigen) Parameters  $\alpha$  durch den Computer ist dann gerechtfertigt, wenn die resultierenden Parameter im ganzen  $T$ -Bereich vertrauenswürdig bleiben. Als günstiger Startpunkt hat sich oft ein Punkt aus 1 erwiesen, z. B.  $t_{12} = t_{21} = 0,2$  mit  $\alpha = \pm 0,2$  für  $G^E \geq 0$ . Es zeigt sich<sup>7</sup>, daß die Güte ternärer Vorausberechnungen in bestimmten Fällen nur wenig von  $\alpha$  abhängt, sofern man innerhalb der vertrauenswürdigen Bereiche bleibt und  $|G^E| < 300$  J/mol für Bereich 1.

### Prüfungsbedürftige Parameter

Diese liegen außerhalb der schraffierten Gebiete 1 und 2 entspr. den Gl. (12) und (13). Hier sollte man zuerst versuchen, durch Veränderung von  $\alpha$  oder durch Aufsuchen einer in bezug auf Abb. 3 äquivalenten Lösung in einen vertrauenswürdigen Bereich

TABELLE III

NRTL-Parameter zur Vorausberechnung des ternären Systems der Abb. 5, Fehler der binären Ausgleichs  $\Delta p$  und Fehler der ternären Vorausberechnung  $\delta p$  mit den Varianten a) b) c); Meßwerte ternär nach<sup>12</sup>

System	Binär					Ternär	
	$\alpha$	$t_{ij}$	$t_{ji}$	$x_{\text{extr}}$	$\Delta_{\text{extr}}$	$\Delta P, \text{Torr}$	$\delta P, \text{Torr}$
a) MA(1) + C(3) (ref. <sup>9</sup> )	0,2	-0,3257	0,2769	0,449	-0,0352	1,0	10
b) MA(1) + C(3) ref. <sup>9</sup> )	0,2	0,7627	-0,5067	0,472	-0,0370	3,9	51
c) MA(1) + C(3) (ref. <sup>9</sup> )	-0,2	-0,1000	0,2827	0,448	+0,0349	1,1	7
MA(1) + M(2) (ref. <sup>11</sup> )	0,2	0,0316	0,1841	0,481	+0,0496	3,7	—
M(2) + C(3) (ref. <sup>10</sup> )	0,2	-0,1182	0,4986	0,416	+0,0648	1,9	—

zu gelangen. Gelingt dies nicht bzw. nur unter bedeutender Verschlechterung der Reproduktion der Ausgangsdaten, so müssen solche Parameter unter Umständen weiter verwendet werden. Dann sind unseren Erfahrungen nach folgende Prüfungen zweckmäßig:

1. Prüfung, ob der modellierte binäre  $G^E(x)$ -Verlauf tatsächlich im einzelnen durch die Experimente bestätigt wird (z. B. ein Wendepunkt in der  $G^E(x)$ -Kurve usw.)
2. Erhärtung des modellierten Verlaufes durch Vergleich mit temperaturmäßig oder stofflich „benachbarten“ binären Systemen.

Bei positivem Ausgang kann eine Temperaturextrapolation bzw. ternäre oder höhere Vorausberechnung versucht werden, das Risiko ist jedoch wesentlich größer, so daß zumindest in verfahrenstechnisch kritischen Fällen eine weitere Prüfung unserer Erfahrung noch zweckmäßig ist: 3. Test der temperaturmäßigen oder konzentrationsmäßigen Extrapolation bzw. ternären und höheren Vorausberechnung durch experimentelle Untersuchungen.

Vorausberechnung des ternären Systems Methylacetat (MA = 1) - Methanol (M = 2) - Chloroform (Cl = 3)

Für das binäre System MA + C wurden beim Ausgleich einer  $T$ - $x$ -Kurve<sup>9</sup> bei einem Druck  $p = 1$  atm für  $\alpha = +0,2$  vom Computer für verschiedene Startbedingungen zwei Lösungen  $a$ ) und  $b$ ) aus dem Gebiet C und für  $\alpha = -0,2$  eine Lösung  $c$ ) aus dem Gebiet 1 gefunden, vgl. Tabelle III.

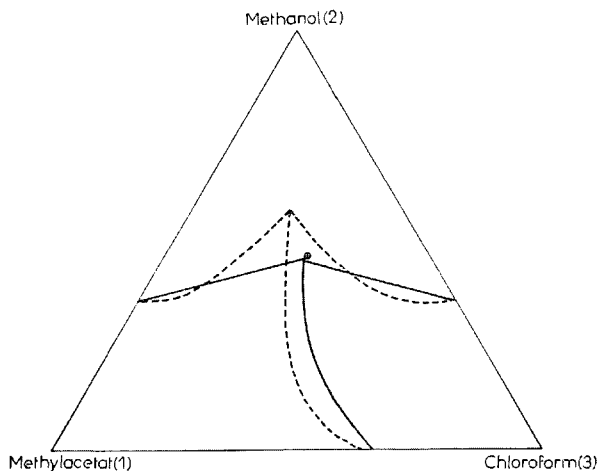


ABB. 5

Vorausberechnung der Linien  $y_i x_j / y_j x_i = 1$  zwischen den Azeotropen

Ausgezogen = Varianten  $a$ ) und  $c$ ); strichliert = Variante  $b$ ). ⊗ Gemessenes ternäres Azeotrop<sup>13</sup>. System: Methylacetat (1) - Methanol (2) - Chloroform (3).

In Abb. 5 sind die Ergebnisse der ternären Vorausberechnung nach dem NRTL-Modell<sup>2</sup> dargestellt; gezeichnet sind die Linien  $y_1x_j/y_jx_1 = 1$  zwischen den azeotropen Punkten. Man sieht auch an den Fehlern  $\delta_p = (1/n) \sum |p_{i\text{exp}} - p_{i\text{ber}}|$ ,  $n = \text{Zahl der Me\sspunkte } i$ ), da\ss nur die Varianten a) und c) befriedigende Ergebnisse liefern, Variante c) ist aus 1, Variante b) ist prüfungsbedürftig und Variante a) ist ein Grenzfall zu 2.

Gesetzt den Fall, der Computer hätte auf Grund der Startbedingungen nur die Lösung b) gefunden. Auf Grund des Fehlers  $\Delta p$  der binären Nachbildung ( $\Delta p = (1/n) \times \sum |p_{i\text{exp}} - p_{i\text{ber}}|$ ) hätte man die Lösung nicht verworfen (vgl. Fehler des Systems MA + M). Auf Grund unserer Klassifizierung hätte man entsprechend den Werten für  $t_{12}$  und  $t_{21}$  die Variante b) jedoch zu den prüfungsbedürftigen zählen müssen und hat folgende Möglichkeiten:

Erstens versucht man, durch Änderung von  $\alpha$  äquivalente vertrauenswürdige Parameter zu finden. Das gelingt hier z.B. durch Variante c)  $\in 1$  mit gutem Erfolg, der nach unserer Klassifizierung auch zu erwarten ist. Man hätte zweitens (falls das nicht möglich gewesen wäre) noch einen anderen Parametersatz aus dem Gebiet C aufsuchen können. Das hätte hier im Falle der Variante a) auch noch zum Erfolg geführt.

*Unseren Kollegen Dr. F. Rösler und Dipl.-Mathem. L. Bergmann sei für Diskussionen und Hilfe bei den Untersuchungen herzlich gedankt.*

#### LITERATUR

1. Renon H., Prausnitz J. M.: *AIChE J.* 14, 135 (1968).
2. Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C.: *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*. Editions Technip, Paris 1971.
3. Miyahara K., Sadotomo H.: *Kagaku Kogaku* 35, 1347 (1971).
4. Greiner E., Rösler F., Kepp W., Donth E.: *Chem. Tech.* 26, 364 (1974).
5. Greiner E., Donth E., Kehlen H.: *Wiss. Z. TH Merseburg* 17, 83 (1975).
6. Hála E.: *Stand der Vorausberechnungsmöglichkeiten der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in Mehrstoffgemischen*. Vortrag auf der Verfahrenstechnischen Jahrestagung in Dresden, 1974.
7. Taubert K.: *Dissertation*. TH, Leuna-Merseburg 1976.
8. Greiner E.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Nagata I. J.: *J. Chem. Eng. Data* 7, 360 (1962).
10. Nagata I. J.: *J. Chem. Eng. Data* 7, 367 (1962).
11. Bushmakín J. N., Kish J. N.: *Zh. Prikl. Khim.* 30, 200 (1957).
12. Hudson J. W., van Winkle M.: *J. Chem. Eng. Data* 14, 310 (1969).
13. Ogorodnikov S. K., Lesteva T. M., Kogan V. B.: *Azeotropnyie Smesi*. Khimiya, Leningrad 1971.
14. Messow U., Greiner E., Hauthal W. H.: 5th Int. Congress ChISA, Prague 1975, paper F 2. 6.