

ZUR APPROXIMATION UND VORAUSBERECHNUNG
 VON EXCESSFUNCTIONEN MIT HILFE DER GLEICHUNGEN
 VON WILSON, RENON UND PRAUSNITZ (NRTL) UND VON PALMER
 UND SMITH. VORSCHLAG EINER NEUEN ZWEIPARAMETER-
 VARIANTE DER NRTL-GLEICHUNG

W.H.HAUTHAL

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 422 Leuna, DDR

Eingegangen am 23. August 1976

Die Verwendung verschiedener Temperaturabhängigkeiten der Wechselwirkungsparameter in der Wilson- und in der NRTL-Gleichung wird diskutiert, wobei die Einparametergleichungen mit den ursprünglichen bzw. den erweiterten Modellen verglichen werden. Es wird nahegelegt, die Gleichung von Palmer und Smith im Hinblick auf eine Systematisierung der in der Literatur beschriebenen großen Zahl von Modellvarianten als Einparameter-Gleichung aufzufassen. Es wird eine Zweiparameter-Variante der NRTL-Gleichung vorgeschlagen, bei welcher der Parameter α_{ij} und der Wechselwirkungsparameter g_{ij} die zu adjustierenden Größen darstellen, während die Wechselwirkungsparameter g_{ij} analog zum Einparameter-Konzept aus Daten der reinen Komponenten berechnet werden. Bei Einschränkung der Parameterzahl im Vergleich zum ursprünglichen Modell soll gegenüber der Einparameter-NRTL-Gleichung eine höhere Flexibilität in der Approximation binärer Excessfunktionen erreicht werden.

Die von Wilson^{1,2} bzw. von Renon und Prausnitz³ eingeführten Modelle für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ_i bzw. der Freien molaren Excessenthalpie G^E binärer Systeme von Nichtelektrolyten haben in den letzten Jahren auf Grund ihrer Vorteile gegenüber anderen Modellen breite Anwendung zur Beschreibung von Phasengleichgewichten vor allem in der ingenieurtechnischen Praxis gefunden. Sehr zahlreich sind jedoch inzwischen die Versuche, durch Einführung neuer Varianten beider Gleichungen deren Anwendungsbereiche zu erweitern. Neben der Modifizierung der Wilson-Gleichung mit dem Ziel der Reproduzierbarkeit von Systemen mit begrenzter Mischbarkeit⁴⁻⁷ gehen solche Versuche vor allem in zwei Richtungen, deren Zielstellungen sich im Grunde widersprechen.

Einerseits kommt es in der Praxis auf eine möglichst genaue Approximation umfangreicher Daten an, wobei die Reproduzierbarkeit der Temperaturabhängigkeit der freien molaren Excessenthalpie und mitunter auch der molaren Excessenthalpie gewährleistet sein soll, andererseits soll eine möglichst allgemeine Vorausberechnungsmöglichkeit auch bei Vorhandensein von begrenztem experimentellen Datenmaterial gegeben sein. Im ersten Fall ist eine Erhöhung der Parameterzahl erforderlich, im zweiten Fall muß die Anzahl der Parameter dagegen so niedrig wie möglich

gehalten werden. Bei praktischen Anwendungen in der chemischen Technik besteht die Zielstellung darin, bezüglich Approximation (Flexibilität des Modells) und Vorausberechnung (Extrapolationsfähigkeit) eine optimale Lösung zu finden.

Zum Erreichen einer möglichst genauen Approximation von Phasengleichgewichtsdaten unter Berücksichtigung von deren Temperaturabhängigkeit wurden in die Wilson-Gleichung

$$G^E(x, T) = RT[-x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] \quad (1)$$

mit

$$A_{12} = v_2/v_1 \exp - (\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT \quad (2a)$$

$$A_{21} = v_1/v_2 \exp - (\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT \quad (2b)$$

und in die NRTL-Gleichung von Renon und Prausnitz

$$G^E(x, T) = RTx_1x_2 \left[\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})} \right] \quad (3)$$

mit

$$\tau_{12} = C_{12}/RT; \quad \tau_{21} = C_{21}/RT \quad (3a)$$

und

$$C_{21} = g_{21} - g_{11}; \quad C_{12} = g_{12} - g_{22} \quad \text{sowie} \quad \alpha_{12} \equiv \alpha_{21} \quad (3b)$$

nachträglich lineare^{8,9} bzw. quadratische¹⁰ Temperaturabhängigkeiten der Modellparameter eingeführt, jedoch wurden hierfür auch andere Abhängigkeiten¹¹ vorgeschlagen.

Eine Reduzierung der Anzahl der Parameter in den genannten Modellen gelang Tassios¹² bzw. Bruin und Prausnitz¹³ durch Berechnung der Parameter λ_{11} , λ_{22} bzw. g_{11} , g_{22} aus den inneren Verdampfungsenergien ΔU_{ii} bzw. (näherungsweise) den -enthalpien der reinen Komponenten gemäß

$$\lambda_{ii} = g_{ii} = -\beta \Delta U_{ii} \approx z_i^s \beta RT \left(1 - T \frac{d \ln P_i^s}{dT} \right) \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

wobei β einen Faktor, der als reziproke Koordinationszahl aufgefaßt werden kann, z_i^s den Kompressibilitätsfaktor und P_i^s den Sättigungsdampfdruck der Komponente i bei der absoluten Temperatur T darstellen. Auf einige Varianten der Gleichung (4)

wird in einer anderen Arbeit¹⁴ eingegangen. Wird für die NRTL-Gleichung der Parameter α_{12} entsprechend der Art des betrachteten binären Systems *a priori* gesetzt, dann resultieren in beiden Fällen Einparametergleichungen, da $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ bzw. $g_{12} = g_{21}$ vorausgesetzt werden.

Temperaturabhängigkeit der Modellparameter

Unter Berücksichtigung der quadratischen Temperaturabhängigkeit für die C_{ij} ($i = 1, 2$) und eines linearen Ansatzes für α_{ij}

$$g_{12} - g_{11} = C_{21}^{(0)} + C_{21}^{(1)}(T - 273.15) + C_{21}^{(2)}(T - 273.15)^2 \quad (5a)$$

$$g_{12} - g_{22} = C_{12}^{(0)} + C_{12}^{(1)}(T - 273.15) + C_{12}^{(2)}(T - 273.15)^2 \quad (5b)$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{12}^{(0)} + \alpha_{12}^{(1)}(T - 273.15) \quad (5c)$$

lassen sich entsprechend den thermodynamischen Beziehungen

$$H^E = \{[\partial(G^E/T)]/[\partial(1/T)]\}_{p,x} \quad (6)$$

und

$$C_p^E = (\partial H^E/\partial T)_{p,x} \quad (7)$$

auch die Excessenthalpie H^E und deren Temperaturabhängigkeit bzw. die Excesswärmekapazität C_p^E durch beide Modelle approximieren. Es ist dabei zweckmäßig $(g_{12} - g_{11}) \neq (\lambda_{12} - \lambda_{11})$ bzw. $(g_{12} - g_{22}) \neq (\lambda_{12} - \lambda_{22})$ anstelle der ursprünglichen Indizierung¹⁵ in der Wilson- bzw. NRTL-Gleichung zu setzen¹⁰.

Bei den Einparameter-Gleichungen lassen sich λ_{ii} bzw. g_{ii} entsprechend Gleichung (4) aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks berechnen; als Dampfdruckgleichung wurde bisher die Riedel-Gleichung

$$\ln P_i^s = C_1 + [C_2/(C_3 + T)] + C_4T + C_5T^2 + C_6 \ln T \quad (8)$$

verwendet, wobei die verschiedenen Konstanten auch wahlweise gleich Null gesetzt werden können. Ein Vergleich der Gleichungen (5) und (8) zeigt, daß diese im Sinne der Gleichung (4) nicht in jedem Falle konsistent sind, d. h. daß die funktionelle Abhängigkeit der g_{ii} bzw. λ_{ii} sowie der C_{ij} von T verschieden sein können, je nachdem welche der Koeffizienten in Gleichung (8) bzw. in der aus den Gleichungen (4) und (8) resultierenden Beziehung

$$\lambda_{ii} = g_{ii} = RT^2 \left[\frac{C_2}{(C_2 + T)^2} + \frac{(1 - C_6)}{T} - C_4 - 2C_5T \right] \quad (9)$$

gleich Null gesetzt werden (zur Vereinfachung wurden $\beta = 1$ und $z_1^s = 1$ gesetzt). In der Praxis ist die Verwendung verschiedener Varianten der Gleichung (8) von der Verfügbarkeit hinreichender Dampfdruckdaten und deren Approximation abhängig; häufig werden verschiedene Ansätze für die einzelnen Systemkomponenten verwendet. Für das Einparameterkonzept oder für die im folgenden diskutierte Zweiparametervariante der NRTL-Gleichung sollte jedoch eine Konsistenz bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Parameter gegeben sein, um die Beziehungen der Parameter untereinander nicht zu verfälschen und um die Möglichkeit für Korrelationen zu erhalten. Hierbei ist anzumerken, daß diese Voraussetzung auch für den Wechselwirkungsparameter g_{ij} bzw. C_{ij} gelten soll, der als charakteristisch für ein hypothetisches Fluid aufgefaßt werden kann¹².

Als Konsequenz wären eine Dampfdruckgleichung mit hinreichend guten Approximationseigenschaften für die in Phasengleichgewichten auftretenden Komponenten und eine dieser Dampfdruckgleichung entsprechende Temperaturabhängigkeit der Parameter g_{ij} zu finden. Die häufig verwendete Antoine-Gleichung (als Spezialfall von Gleichung (8)) erfüllt diese Forderungen nicht, inwiefern die neuerdings häufig verwendeten Chebysheff-Polynome¹⁸ hierfür in Betracht kommen, ist noch zu prüfen.*

Gleichung von Palmer und Smith

Von Palmer und Smith¹⁹ wurde eine „der NRTL-Gleichung ähnliche Zweiparameter-Aktivitätskoeffizienten-Gleichung zur Korrelation partiell mischbarer Systeme“ entwickelt. Die Unterschiede zur NRTL-Gleichung bestehen einmal in der Berechnung der Konfigurationseigenschaften der reinen Komponenten aus deren Dampfdruck- und Verdampfungsdaten

$$(g'_{12} - g'_{22}) = RT \ln (P_{12}/P_{22}), \quad (10)$$

$$(h'_{12} - h'_{22}) = \Delta H_{22}^v - \Delta H_{12}^v, \quad (11)$$

$$(s'_{12} - s'_{22}) = (\Delta H_{22}^v - \Delta H_{12}^v)/T - R \ln (P_{12}/P_{22}). \quad (12)$$

(g'_{12} , h'_{12} , s'_{12} – sind die freie Konfigurationsenthalpie, die Konfigurationsenthalpie bzw. die -entropie eines hypothetischen Fluids mit ausschließlich ungleichen Paarwechselwirkungen; hierauf beziehen sich auch die makroskopischen Größen Dampfdruck P_{12} und Verdampfungsenthalpie ΔH_{12}^v), zum anderen in der Ein-

* Logarithmische Glieder zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter¹¹ sind mit Gleichung (9) nicht konsistent.

führung einer neuen Wichtungsfunktion für die lokalen Molenbrüche (ohne Verwendung des Parameters α_{12})

$$\Phi_{ij} = \exp(-s'_{ij}/R) \quad (13)$$

anstelle von

$$\Phi_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}g'_{ij}/RT), \quad (14)$$

d. h. in der Charakterisierung der nichtstatistischen Anordnung der Moleküle in der Mischung durch Konfigurationsentropien statt durch freie Konfigurationsenergien. Daraus resultiert

$$G^E(x, T) = RTx_1x_2 \left[\frac{\Theta_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2\Theta_{21}} + \frac{\Theta_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1\Theta_{12}} \right] \quad (15)$$

mit

$$\tau_{21} = \ln(P_{12}/P_{11}); \quad \tau_{12} = \ln(P_{12}/P_{22}) \quad (15a)$$

und

$$\Theta_{21} = \exp[(\Delta H^E_{12} - \Delta H^E_{11})/RT + \ln(P_{12}/P_{11})]; \quad (15b)$$

$$\Theta_{12} = \exp[(\Delta H^E_{12} - \Delta H^E_{22})/RT + \ln(P_{12}/P_{22})]. \quad (15c)$$

Nach Palmer und Smith sind in diesen Gleichungen die beiden Parameter $P_{12} \equiv P_{21}$ und $\Delta H^E_{12} \equiv \Delta H^E_{21}$ an den Daten der binären Mischungen zu adjustieren. Hiergegen ist einzuwenden, daß beide Parameter nach der Beziehung von Clausius-Clapeyron miteinander verknüpft, d. h. nicht voneinander unabhängig sind (vgl. Gleichung (4)). In diesem Sinne stellt der Ansatz von Palmer und Smith keine Zwei-, sondern eine Einparameter-Gleichung dar. Die genannten Autoren verwenden selbst die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (ohne Realgaskorrektur),

$$\frac{d \ln P_{12}}{dT} = \frac{dP_{12}/dT}{dP_{12}} = \frac{\Delta H^E_{12}}{RT^2} \quad (16)$$

um die gemeinsame Korrelation von Freier molarer Excessenthalpie G^E und der molaren Excessenthalpie H^E zu ermöglichen. Ein Ausdruck für H^E wird durch Differentiation von Gleichung (15) gemäß Gleichung (6) gewonnen.

$$H^E = x_1x_2 \left[\frac{\Theta_{21}(\Delta H^E_{11} - \Delta H^E_{21})}{x_1 + x_2\Theta_{21}} + \frac{\Theta_{12}(\Delta H^E_{22} - \Delta H^E_{12})}{x_2 + x_1\Theta_{12}} - \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{T\Theta_{21}}{x_1 + x_2\Theta_{21}} \left(1 - \frac{x_2\Theta_{21}}{x_1 + x_2\Theta_{21}} \right) \left(\frac{d(\Delta H_{21}^v)}{dT} - \frac{d(\Delta H_{11}^v)}{dT} \right) \tau_{21} - \\
& - \frac{T\Theta_{12}}{x_2 + x_1\Theta_{12}} \left(1 - \frac{x_1\Theta_{12}}{x_2 + x_1\Theta_{12}} \right) \left(\frac{d(\Delta H_{12}^v)}{dT} - \frac{d(\Delta H_{22}^v)}{dT} \right) \tau_{12} \quad (17)
\end{aligned}$$

Auch hierbei handelt es sich um eine Einparametergleichung, sofern nicht für P_{12} (und aus Gründen der Konsistenz auch für P_{11} und P_{22}) nachträglich eine geeignete Dampfdruckgleichung eingeführt wird.* Dies wird von den genannten Autoren auf indirektem Weg durch Adjustieren der Parameter P_{ij} , ΔH_{ij}^v und $(d\Delta H_{ij}^v/dT)$ an den G^E - und H^E -Kurven der binären Teilsysteme eines ternären Systems (Acetonitril-Benzol-n-Heptan) getan, wobei jedoch die explizite Form der Dampfdruckgleichung, ihre Konsistenz für alle binären Systeme bzw. reinen Komponenten und das hypothetische Fluid offen gelassen werden.

Systeme mit partieller Mischbarkeit lassen sich entgegen der Feststellung im Titel der zitierten Arbeit¹⁹ nur mit Mühe reproduzieren, wie sich das an der Notwendigkeit des Adjustierens der Parameter der reinen Stoffe am System Acetonitril-Benzol zeigt. Auch Nagata und Gotoh²⁰, die die Genauigkeit der Approximation der Palmer-Smith-Gleichung im Vergleich zur Wilson-Gleichung anhand von G^E -Daten bzw. Grenzaktivitätskoeffizienten 25 binärer Systeme sowie der Daten von fünf ternären Dampf-Flüssig-Gleichgewichten untersuchten, kommen zu dem Ergebnis, daß die Palmer-Smith-Gleichung nur Systeme mit nicht zu stark ausgeprägtem Realverhalten (Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_i^\infty \leq 2$) gut darstellen. Ebenso ist die Wilson-Gleichung bei vier von fünf ternären Systemen überlegen. Die genannten Ergebnisse sind für eine Einparameter-Gleichung nicht überraschend. Hála²¹ hat gezeigt, daß die Gleichungen von Tassios¹², Bruin und Prausnitz¹³ und von Palmer und Smith bei Anwendung auf ternäre und Mehrkomponentensysteme frei von einschränkenden Bedingungen zwischen den binären Parametern sind. In diesem Zusammenhang kann festgestellt werden, daß es sich dabei in jedem Fall um Einparameter-Gleichungen handelt.

Schließlich sei noch als Konsequenz der mit den Gleichungen (10)–(12) gemachten Annahmen hervorgehoben, daß hierbei die freie Konfigurationsenthalpie mit dem Dampfdruck und nicht mit dessen Temperaturableitung korreliert wird; durch die Verwendung der Konfigurationsentropie ist jedoch wieder ein Zusammenhang mit einer Konfigurationsgröße und der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks gegeben.

Vorschlag einer Zweiparameter-Variante der NRTL-Gleichung

Es ist nach den vorhergehenden Überlegungen naheliegend, das Einparameterkonzept oder allgemeiner formuliert die Berechnung der Wechselwirkungsanteile der reinen

* Der Begriff Einparametergleichung sollte jedoch auch dann beibehalten werden, da für das Modell zunächst die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der γ_i - bzw. G^E -Werte maßgebend ist und die Temperaturabhängigkeit erst nachträglich eingeführt wird.

Komponenten mit einer flexibleren Temperaturabhängigkeit zu verknüpfen. Für die Wilson-Gleichung (1) erfordert dies lediglich eine konsistente Beschreibung der Temperaturabhängigkeit, sowie die Berechnung der λ_{ii} nach Gleichung (4) in Verbindung mit einem geeigneten Ansatz für den Dampfdruck. Im Falle der NRTL-Gleichung wird beim Übergang zum Einparameterkonzept durch die Festlegung des Parameters α_{12} entsprechend der struktur- bzw. eigenschaftsmäßigen Klassifikation der binären Systeme¹³ eine erste Einschränkung der Flexibilität des Modells verursacht, die zusätzlich durch den Übergang von zwei zu einem Parameter verringert wird. Bei Systemen mit ausgeprägtem Realverhalten in der flüssigen Phase kann sowohl die Approximation und als Folge davon auch die zustands- bzw. stoffmäßige Extrapolation durch das Modell negativ beeinflusst werden. Auf die Problematik der Wahl von α_{12} bzw. eines geeigneten Anfangswertes für α_{12} bei der iterativen Parameterbestimmung wurde in der Literatur bereits hingewiesen, vgl. z. B. Marina und Tassios²².

Es wird daher eine Zweiparameter-Variante der NRTL-Gleichung vorgeschlagen, in der die g_{ii} nach Gleichung (4) berechnet werden und der Parameter α_{12} ein adjustierbarer Parameter bleibt. Neben α_{12} kommen gemäß

$$g_{21} \equiv g_{12} = C_{21} + g_{11} = C_{12} + g_{22} \quad (18)$$

g_{12} bzw. C_{21} oder C_{12} als zweiter adjustierbarer Parameter in Frage. Die Verwendung von C_{21} bzw. C_{12} anstelle von g_{12} als adjustierbarer Parameter hat den Vorteil, daß bereits bestehende Algorithmen (insbesondere das Programm NRTL von Renon *et al.*)^{8,9} nicht wesentlich geändert werden müssen. Nach Adjustierung von α_{12} und C_{21} an experimentellen Datensätzen können

$$g_{12} = C_{12} + g_{22} \quad (18a)$$

sowie

$$C_{21} = g_{12} - g_{11} \quad (18b)$$

berechnet werden. Die vorgeschlagene Zweiparameter-Variante des NRTL-Modells besteht somit in der Kombination der Gleichungen (3), (3a), (18) bzw. (18a) und (18b).

Um eine konsistente Temperaturabhängigkeit der Modellparameter einzuführen, erscheint es zweckmäßig, in den Gleichungen (5a,b) für die g_{ij} statt nur für die C_{ij} eine lineare bzw. quadratische Temperaturabhängigkeit einzuführen:

$$g_{11} = g_{11}^{(0)} + g_{11}^{(1)}(T - 273.15) + g_{11}^{(2)}(T - 273.15)^2, \quad (19a)$$

$$g_{22} = g_{22}^{(0)} + g_{22}^{(1)}(T - 273.15) + g_{22}^{(2)}(T - 273.15)^2, \quad (19b)$$

$$g_{12} = g_{12}^{(0)} + g_{12}^{(1)}(T - 273.15) + g_{12}^{(2)}(T - 273.15)^2. \quad (19c)$$

Die Parameter $g_{ij}^{(k)}$ lassen sich in direkte Beziehungen zu den $C_{ij}^{(k)}$ in den Gleichungen (5a,b) setzen ($i, j = 1, 2; k = 0, 1, 2$). Die Gleichungen (19a)–(19c) können sowohl mit der Zweiparametervariante als auch mit dem ursprünglichen NRTL-Modell mit drei adjustierbaren Parametern oder ggf. mit dem Einparametermodell* verknüpft werden.

Der Vergleich der Gleichungen (19a)–(19c) mit den Gleichungen (8) bzw. (9) zeigt, daß die quadratische Temperaturabhängigkeit der g_{ij} der Riedel-Gleichung (8) mit $C_3 = C_5 = 0$ entspricht. Tatsächlich koinzidiert diese Form mit einer Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks für eine Reihe von Stoffen²⁵, so daß für diesen Fall eine den Voraussetzungen gemäßige Lösung gefunden wurde. Für den Fall linear temperaturabhängiger Parameter g_{ij} ist zusätzlich der Koeffizient $C_4 = 0$ zu setzen. Damit ist die Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks bzw. der g_{ij} nur begrenzt, d. h. innerhalb reduzierter Temperaturintervalle möglich. In solchen Fällen kann jedoch *i. a.* davon ausgegangen werden, daß binäre Daten ebenfalls nur für begrenzte Temperaturintervalle vorliegen.

DISKUSSION

Die Approximation der Mischungsfunktionen hängt außer vom Modell (einschließlich verwendeter Zielfunktionen und Optimierungsverfahren) und der Art, dem Umfang und der Konsistenz bzw. Genauigkeit der verwendeten experimentellen Daten wesentlich von dem Realverhalten der Systeme, d. h. der Größe und der mehr oder weniger komplizierten Konzentrations- (und Temperatur)abhängigkeit der Mischungsfunktionen ab. Bei Systemen, die ein annähernd ideales Verhalten bezüglich der Mischungsfunktionen zeigen, kann die Zahl der erforderlichen Parameter häufig vermindert werden^{16,17}; dies ist insbesondere bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter wegen der damit zwangsläufig folgenden Erhöhung der Parameterzahl der Fall; gerade dann geht jedoch die ursprüngliche physikalische Bedeutung des Modells weitgehend verloren. Andererseits zeigen sich bei Systemen mit stark ausgeprägten zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Grenzen der Approximationsfähigkeit der betrachteten Modelle^{16,17}.

Da die verschiedenen oben erwähnten Einflüsse nicht ohne weiteres zu trennen sind, und der mehr oder weniger ausgeprägte formale Charakter der Approximation nicht immer deutlich wird, sind zusätzliche mathematisch-statistische Angaben von Bedeutung, wie sie kürzlich von Fabries und Renon²³ durch Anwendung der Maximum-Likelihood-Methode gewonnen wurden. Dieses Verfahren könnte auch zur Auswahl des hinsichtlich Approximation am besten geeigneten Modells, z. B. durch

* In diesem Fall besteht eine Analogie zu der Temperaturabhängigkeit des Parameters P_{12} in der Gleichung von Palmer und Smith¹⁹.

Vergleich der Vertrauensgrenzen für das Ein-, Zwei- bzw. Dreiparameter-NRTL-Modell mit dem Problem angepaßter Temperaturabhängigkeit der Parameter verwendet werden. Auch bei Abschätzungen (Vorausberechnungen) können derartige Informationen von Nutzen sein.

Mit dem Vorschlag der Zweiparameter-Variante der NRTL-Gleichung soll gewissermaßen ein „Zwischenglied“ zwischen der ursprünglichen Form der NRTL-Gleichung und dem Einparameterkonzept eingeführt werden. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gemäß Gleichung (19a)–(19c) für alle Varianten sowie des Realverhaltens der Systeme und der Datenbasis sollte es damit in den meisten Fällen möglich sein, das hinsichtlich Approximation der binären Daten optimale Modell auszuwählen, die Korrelationsmöglichkeiten gegenüber den Einparametergleichungen zu verbessern. Inwieweit bei der Zweiparametervariante nach Adjustieren der Parameter α_{12} und g_{12} an binären Daten eine Systematisierung derselben hinsichtlich struktureller Eigenschaften der Systemkomponenten gelingt, bleibt noch zu untersuchen. Für Vergleiche sollten sich insbesondere die bereits mit Hilfe des Einparameterkonzepts¹⁴ bzw. der NRTL-Gleichung mit linear temperaturabhängigen Parametern²⁴ korrelierten Daten (Dampf-Flüssig-Gleichgewichte bzw. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Mischungswärmen) der binären Benzol-n-Alkan-Systeme eignen. Von Interesse dürfte auch ein Vergleich der phänomenologischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Mehrfachlösungen sein, die für das NRTL-Modell u. a. von Greiner *et al.*^{26,27} diskutiert wurden. Analoge Überlegungen bezüglich Parameterzahl und Wahl einer geeigneten Temperaturabhängigkeit der Parameter lassen sich für die UNIQUAC-Gleichung²⁸ anstellen, für die ebenfalls bereits eine Einparameter-Variante²⁸ formuliert wurde.

LITERATUR

1. Wilson G. M.: J. Amer. Chem. Soc. 86, 127 (1964).
2. Orye R. V., Prausnitz J. M.: Ind. Chem. 57, 5, 18 (1965).
3. Renon H., Prausnitz J. M.: A.I.Ch.E. J. 14, 135 (1968).
4. Satchard G., Wilson G. M.: J. Amer. Chem. Soc. 86, 133 (1964).
5. Renon H., Prausnitz J. M.: A.I.Ch.E. J. 15, 785 (1969).
6. Nagata I., Ojura M., Nagashima M.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 14, 500 (1975).
7. Tsuboka T., Katayama T.: J. Chem. Eng. Japan 8, 181 (1975).
8. Asselineau L., Renon H.: Chem. Eng. Sci. 25, 1211 (1970).
9. Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C.: *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*. Edition Technip, Paris 1971.
10. Nagata I., Yamada T.: J. Chem. Eng. Data 18, 87 (1973).
11. Ratkovics F., Liszi J., László M., Szeiler B., Dévay J.: Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 77, 249 (1973).
12. Tassios D. P.: AIChE J. 17, 1367 (1971).
13. Bruin S., Prausnitz J. M.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 10, 562 (1971).
14. Messow U., Hauthal W. H.: Chem. Techn. 28, 602 (1976).

15. Prausnitz J. M.: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Kapitel 6.18. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
16. Hauthal W. H., Sühnel K.: *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg* 17, 90 (1975).
17. Brüggemann E., Hauthal W. H., Quitzsch K., Sühnel K.: Vortrag Chemiedozententagung, Leipzig Februar 1976.
18. Ambrose D., Ellender J. H., Sprake C. H. S., Townsend R.: *J. Chem. Thermodyn.* 8, 165 (1976) und vorhergehende Arbeiten.
19. Palmer D. A., Smith B. D.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 11, 114 (1972).
20. Nagata I., Gotoh K.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 14, 98 (1975).
21. Hála E.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 11, 638 (1972).
22. Marina J. M., Tassios D. P.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 12, 67 (1973).
23. Fabries J.-F., Renon H.: *AIChE J.* 21, 735 (1975).
24. Messow U., Greiner E., Hauthal W. H.: 5th Int. Congress CHISA, Prague 1975, Paper F 2.6.
25. Prausnitz J. M., Eckert C. A., Orye R. V., O'Connell J. P.: *Computer Calculations of Multi-component Vapor-Liquid Equilibria*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1967.
26. Greiner E.: *Dissertation*. Univ. Halle-Wittenberg, in Vorber.
27. Greiner E., Taubert K., Donth E.: *Diese Zeitschrift* 41, 1459 (1976).
28. Abrams D. S., Prausnitz J. M.: *AIChE J.* 21, 116 (1975).