

Programme zur Bestimmung der *Margules*- und *van Laar*-Parameter

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten,
13. Mitt.¹

Von

O. Wolfbauer und F. Gölle

Aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. September 1971)

*Programme for Determining the Margules- and van Laar
Parameters. Determination and Mathematical Checking of Thermo-
dynamic Data from Experimental Values, 13.*

1. Einleitung

Zur Korrelation binärer Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichte werden häufig die Ansätze von *Margules* und von *van Laar* für die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase verwendet².

Für die Anwendung dieser Gleichungen ist es notwendig, über Möglichkeiten zu verfügen, ihre Parameter aus experimentellen Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten zu bestimmen.

Einer der Autoren hat ein Rechenprogramm zur Bestimmung der Parameter des Ansatzes von *Wilson* aus experimentellen Daten aufgestellt und darüber berichtet³. Hier soll dasselbe Rechenverfahren auf die Bestimmung der Parameter der Gleichungen von *Margules* und *van Laar* aus experimentellen Dampfdruckdaten angewendet werden.

2. Die Verwendung der Iteration von *Newton* und *Raphson* zur Bestimmung der Parameter

Verwendete Bezeichnungen

C	(ata)	Siehe Gl. (10)
f_0	(ata)	Standardfugazität in der flüss. Phase
P	(ata)	Druck
T	(°K)	Temperatur
x	(—)	Molteil in der flüss. Phase
y	(—)	Molteil in der Dampfphase

γ	(—)	Aktivitätskoeffizient in der flüss. Phase
Γ	(ata ²)	Siehe Gl. (3)
λ	(—)	Parameter der Gleichungen
φ	(—)	Fugazitätskoeffizient in der Dampfphase
Φ	(ata)	Siehe Gl. (5)
Indices:		exp experimentell ger gerechnet

Anmerkung: Zur Vereinfachung der Schreibweise der nachfolgenden Beziehungen wird vereinbart:

Die Summierung erfolgt jeweils über alle Meßpunkte.

Der Index „ k “ ist 2 für $i = 1$

1 für $i = 2$.

Als Ausgleichsbedingung für die Ermittlung der Parameter gilt das Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme

$$\Sigma (\Delta P)^2 = \Sigma (P_{\text{ger}} - P_{\text{exp}})^2 = \text{Min.} \quad (1)$$

Bezeichnet man die Parameter der verwendeten Gleichung jeweils mit λ_{ik} , so läßt sich diese Bedingung auch schreiben

$$\frac{\partial \Sigma (\Delta P)^2}{\partial \lambda_{ik}} = 2 \Sigma \Delta P \frac{\partial \Delta P}{\partial \lambda_{ik}} = 0 \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

Werden nun zwei neue Funktionen Γ_1 und Γ_2 eingeführt,

$$\Gamma_i = \Sigma \Delta P \frac{\partial \Delta P}{\partial \lambda_{ik}} \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

so erhält man als endgültige Schreibweise für die Ausgleichsbedingung

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0 \quad (4)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt nach der Iterationsmethode von *Newton* und *Raphson*⁴. Zu ihrer Durchführung benötigt man die Funktionen Γ_i und deren Ableitungen als Funktion der Parameter. Zu ihrer Berechnung werden zwei neue Funktionen Φ_1 und Φ_2 definiert

$$\Phi_i = \frac{\partial \Delta P}{\partial \lambda_{ik}} = \frac{\partial P_{\text{ger}}}{\partial \lambda_{ik}} \quad i = 1, 2 \quad (5)$$

Damit folgt aus (3)

$$\Gamma_i = \Sigma \Delta P \Phi_i \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

sowie

$$\frac{\partial \Gamma_j}{\partial \lambda_{ik}} = \Sigma \left(\Phi_i \Phi_j + \Delta P \frac{\partial \Phi_j}{\partial \lambda_{ik}} \right) \quad \begin{array}{l} i = 1, 2 \\ j = 1, 2 \end{array} \quad (7)$$

Um die Rechnung durchführen zu können, ist es nun noch notwendig, den Druck P_{ger} für jede Temperatur und jede Flüssigkeitszusammen-

setzung in Abhängigkeit von den Parametern der verwendeten Gleichung zu kennen.

Aus der Gleichgewichtsbedingung⁵

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_{0i} \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

folgt für den Druck

$$P_{\text{ger}} = \frac{f_{01} x_1 \gamma_1}{\varphi_1} + \frac{f_{02} x_2 \gamma_2}{\varphi_2} \quad (9)$$

Falls die Nichtidealität in der Gasphase durch die Fugazitätskoeffizienten φ_i berücksichtigt werden soll, ist zu beachten, daß diese von der zunächst unbekanntem Dampfzusammensetzung abhängen. Zu ihrer Bestimmung ist daher eine Iteration notwendig. Die Autoren gingen hierbei nach dem in⁵ für das Unterprogramm CALPHW angegebenen Iterationsschema vor. Zur Vereinfachung der nachfolgenden Beziehungen wird als Abkürzung in Gl. (9) eingeführt

$$C_i = \frac{f_{0i} x_i \gamma_i}{\varphi_i} \quad i = 1, 2 \quad (10)$$

3. Die Berechnung der Parameter für die Gleichung von Margules

Nach der zweiparametrischen Margules-Gleichung gilt für die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase

$$\ln \gamma_i = x_k^2 [\lambda_{ik} + 2 x_i (\lambda_{ki} - \lambda_{ik})] \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

Damit erhält man für die Funktionen

$$\Phi_i = C_i x_k^2 (1 - 2 x_i) + 2 C_k x_i^2 x_k \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

und für deren Ableitungen

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda_{ik}} = C_i [x_k^4 (1 - 2 x_i)]^2 + 4 C_k x_i^4 x_k^2 \quad i = 1, 2 \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda_{ki}} = 2 C_i x_i x_k^4 (1 - 2 x_i) + 2 C_k x_i^4 x_k (1 - 2 x_k) \quad i = 1, 2 \quad (14)$$

Mit diesen Funktionen werden die Funktionen Γ_i und ihre Ableitungen berechnet und damit die Iteration durchgeführt. Als Ausgangspunkt wird $\lambda_{12} = \lambda_{21} = 0$ gewählt.

Zur Sicherung der Konvergenz wurde die maximale Schrittweite auf $\sqrt{(\Delta \lambda_{12})^2 + (\Delta \lambda_{21})^2} = 0,6$ begrenzt. Die Rechnung wird abgebrochen, wenn die Schrittweite unter $5 \cdot 10^{-5}$ sinkt. Ferner wird nach dem 5. Iterationsschritt überprüft, ob die Fehlerquadratsumme $\Sigma (\Delta P)^2$ sich gegenüber dem Ausgangswert verkleinert hat. Ist dies nicht der Fall, so werden

die Vorzeichen beider Parameter verändert. Mit diesen Maßnahmen konnte in allen untersuchten Fällen Konvergenz erzielt werden.

Wenn Druck und Temperatur für jeden Meßpunkt gesondert eingegeben werden, so kann die Methode auch zum Ausgleich isobarer Temperatur-Flüssigkeitszusammensetzungsdaten herangezogen werden.

Als Beispiel soll in Tab. 1 der Iterationsgang für die auch in ³ zitierten Gleichgewichtsmessungen der Autoren für das System Methanol—Wasser gezeigt werden.

Tabelle 1. Iterationsgang beim Ausgleich von Dampfdruckdaten nach *Margules*

Schritt Nr.	λ_{12}	λ_{21}	$\overline{\Delta P}$ (ata)	Γ_1 (ata ²)	Γ_2 (ata ²)
1	0,00	0,00	0,0408	— 0,235 · 10 ⁻¹	— 0,174 · 10 ⁻¹
2	0,5939	0,0853	0,0209	— 0,129 · 10 ⁻¹	— 0,118 · 10 ⁻¹
3	0,7253	0,6707	0,0053	+ 0,149 · 10 ⁻²	+ 0,135 · 10 ⁻²
4	0,7144	0,6240	0,0050	+ 0,143 · 10 ⁻⁴	+ 0,919 · 10 ⁻⁵
5	0,7142	0,6238	0,0050	— 0,153 · 10 ⁻⁶	— 0,120 · 10 ⁻⁶

Die Ergebnisse des Ausgleiches sind in Tab. 2 zusammengestellt.

4. Die Parameterbestimmung für die Gleichung von *van Laar*

Die *van Laar*-Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten lautet

$$\ln \gamma_i = \frac{\lambda_{ik}}{\left(1 + \frac{x_i \lambda_{ik}}{x_k \lambda_{ki}}\right)^2} \quad i = 1, 2 \quad (15)$$

Mit diesem Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten würden sich für die Funktionen Φ_i und deren Ableitungen sehr unhandliche Ausdrücke ergeben. Daher wurde ein indirekter Weg gewählt. Aus den Gl. (5), (9) und (10) ergibt sich

$$\Phi_i = C_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ik}} + C_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ik}} \quad i = 1, 2 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda_{ik}} = C_i \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ik}} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ik}^2} \right) \right] + C_k \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ik}} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ik}^2} \right) \right] \quad (17)$$

$i = 1, 2$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda_{ki}} &= C_i \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ik}} \right) \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ki}} \right) + \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial \lambda_{ik} \partial \lambda_{ki}} \right) \right] + \\ &+ C_k \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ik}} \right) \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ki}} \right) + \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_k}{\partial \lambda_{ik} \partial \lambda_{ki}} \right) \right] \quad i = 1, 2 \quad (18) \end{aligned}$$

Tabelle 2. Ergebnisse der Ausgleiche nach *Margules* und nach *van Laar* für das System Methanol/Wasser, $P = 200$ mm Hg
 $= 0,2719$ ata

T	x	y_{exp}	<i>Margules</i>		<i>van Laar</i>	
			y_{ber}	P_{ber} (ata)	y_{ber}	P_{ber} (ata)
308,50	0,906	0,958	0,966	0,2647	0,966	0,2647
309,70	0,835	0,946	0,941	0,2680	0,941	0,2680
310,65	+ 0,763	0,916	0,916	0,2675	0,916	0,2676
311,00	0,726	0,909	0,903	0,2653	0,903	0,2654
312,95	0,679	0,863	0,886	0,2820	0,886	0,2821
314,55	0,588	0,820	0,836	0,2736	0,834	0,2737
316,05	0,438	0,795	0,794	0,2688	0,794	0,2688
317,40	0,382	0,763	0,766	0,2710	0,766	0,2709
319,55	0,286	0,722	0,705	0,2647	0,705	0,2646
321,20	0,273	0,690	0,694	0,2809	0,693	0,2808
324,15	0,184	0,594	0,603	0,2728	0,603	0,2728
325,85	0,145	0,565	0,546	0,2684	0,546	0,2684
327,45	0,123	0,516	0,504	0,2713	0,504	0,2713
329,30	0,098	0,435	0,447	0,2722	0,447	0,2722
331,40	0,076	0,436	0,385	0,2757	0,385	0,2758
333,35	0,049	0,263	0,288	0,2675	0,288	0,2675
335,60	0,032	0,194	0,208	0,2710	0,208	0,2711
337,10	0,025	0,127	0,170	0,2785	0,170	0,2785
338,15	0,012	0,084	0,089	0,2695	0,090	0,2696
338,70	0,008	0,056	0,061	0,2690	0,061	0,2690

Die sich aus der Ableitung der Gl. (15) ergebenden Zahlenwerte der Differentialquotienten werden in die Gl. (16) bis (18) eingesetzt.

Die Iteration selbst wird wie bei der *Margules*-Gleichung durchgeführt, hier wird jedoch als Ausgangspunkt $\lambda_{12} = \lambda_{21} = 0,05$ gewählt.

Bei der *van Laar*-Gleichung ist jedoch noch ein weiterer Umstand zu beachten: Bei Betrachtung von Gl. (15) sieht man, daß es zu einer Nullstelle des Nenners innerhalb des möglichen Zusammensetzungsbereiches kommt, wenn der eine Parameter positiv, der andere negativ ist. Dies führt zu unendlich hohen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten und ist physikalisch sinnlos.

Die Tatsache, daß verschiedene Vorzeichen der beiden *van Laar*-Parameter zu unbrauchbaren Ergebnissen führen, ist in der Literatur zum Teil zu wenig beachtet worden. So zeigt Abb. 1 die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des Systems Benzol—*m*-Kresol nach den in ⁶ angegebenen *van Laar*-Parametern.

Es erwies sich als notwendig, schon während der Iteration dafür zu sorgen, daß beide Parameter stets gleiches Vorzeichen aufweisen, da es andernfalls zu Zahlenbereichsüberschreitungen beim Rechner und damit zum Abbruch der Rechnung kommen kann.

Tab. 3 bringt den Iterationsgang für das System Methanol—Wasser nach den schon bei der *Margules*-Gleichung verwendeten Daten. Die Ergebnisse des Ausgleichs sind in Tab. 2 eingetragen.

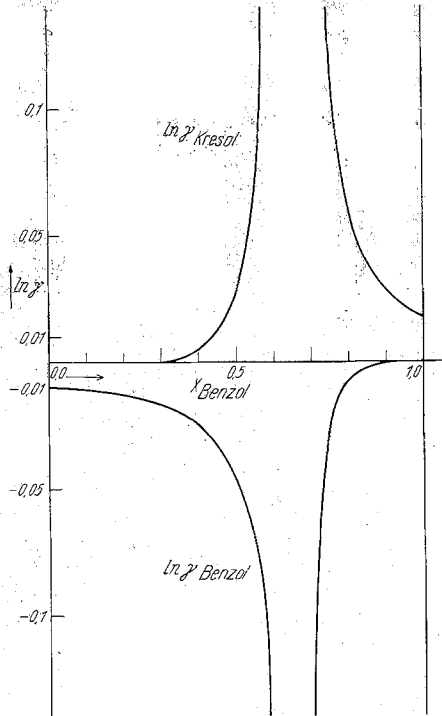


Abb. 1. Aktivitätskoeffizienten des Systems Benzol—m-Kresol nach *van Laar* berechnet. Unstetigkeitsstellen infolge verschiedenen Vorzeichens der Parameter $\lambda_{12} = -0,0229$, $\lambda_{21} = +0,0422$

Tabelle 3. Iterationsgang beim Ausgleich von Dampfdruckdaten nach *van Laar*

Schritt Nr.	λ_{12}	λ_{21}	$\overline{\Delta P}$ (ata)	Γ_1 (ata ²)	Γ_2 (ata ²)
1	0,05	0,05	0,0386	$-0,228 \cdot 10^{-1}$	$-0,166 \cdot 10^{-1}$
2	0,4762	0,4723	0,0145	$-0,115 \cdot 10^{-1}$	$-0,706 \cdot 10^{-2}$
3	0,7484	0,7009	0,0063	$+0,311 \cdot 10^{-2}$	$+0,272 \cdot 10^{-2}$
4	0,7335	0,6041	0,0050	$+0,244 \cdot 10^{-3}$	$-0,362 \cdot 10^{-3}$
5	0,7157	0,6267	0,0050	$-0,272 \cdot 10^{-4}$	$-0,266 \cdot 10^{-4}$
6	0,7160	0,6274	0,0050	$+0,324 \cdot 10^{-6}$	$+0,374 \cdot 10^{-6}$

Die beschriebenen Programme stehen am Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule in Graz im Einsatz und haben sich gut bewährt.

Literatur

¹ 1. bis 6. Mitt.: *F. Göllés*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 2016 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964); **96**, 1366 (1965); 7. bis 9. Mitt.: *F. Göllés* und *A. Höpfner*, Mh. Chem. **97**, 368, 911 (1966); **99**, 230 (1968); 10. bis 12. Mitt.: *F. Göllés* und *O. Wolfbauer*, Mh. Chem. **99**, 1814 (1968); **100**, 688 (1969); **101**, 314 (1970).

² *M. Margules*, Sb. Akad. Wiss. Wien **104**, 1243 (1895); *J. J. van Laar*, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische. Groningen. 1935.

³ *O. Wolfbauer*, Z. Verfahrenstechnik **4** (1), 32 (1970).

⁴ Siehe z. B. *Ben Noble*, Numerisches Rechnen, Hochschultaschenbuch. Mannheim: Bibliograph. Inst. 1962.

⁵ *J. M. Prausnitz*, Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid Equilibria. Englewood Cliffs: Prentice Hall. 1967.

⁶ *E. Hala*, Vapor — Liquid Equilibrium Data at normal Pressures. Oxford: Pergamon Press. 1968.