

**Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht und Dichten  
der koexistierenden Phasen  
des Systems Wasser-Methanol-Dichlormethan  
im Bereich zwischen 20 und 90 °C**

**M. Narodslawsky\*, H. Huemer, und F. Moser**

Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz, A-8010 Graz,  
Österreich

*(Eingegangen 27. Januar 1986. Revision 23. Oktober 1986.  
Angenommen 27. November 1986)*

*Liquid-liquid Equilibria and Densities of the coexisting Phases of the System Water  
Methanol Dichloromethane in the Temperature Range Between 20 and 90 °C*

This paper presents liquid liquid equilibria and densities of the coexisting phases for the system water-methanol-dichloromethane in the temperature range between 20 and 90 °C. 63 connodes, structured in isothermal datasets, have been measured. For each of the isothermal datasets a regression with the UNIQUAC as well as the NRTL model has been made. Both models describe the data within the experimental error. Simultaneous fit of all datas leads to unacceptably high deviations from experimental values for both the UNIQUAC and the NRTL model. The extension of the UNIQUAC equation with a two parameter hyperbolic temperature function for the interaction parameters yields significantly better results as the original equation when applied to the fit of all available data.

*(Keywords: Temperature dependence; Liquid-liquid equilibria; Densities; Water-methanol-dichloromethane)*

### **Einleitung**

Ein Großteil der in der Literatur zugänglichen ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten gilt für Temperaturen nahe der Raumtemperatur. *Sørensen* et al. [1] fanden bei der Untersuchung von 1 000 Datensätzen aus der Literatur, daß 75% davon bei Temperaturen von 15 bis 35 °C gemessen wurden.

Von einem aus thermodynamischer Sicht akzeptablen Beschreibungsmodell für die Aktivitätskoeffizienten flüssiger Mischungen ist zu fordern,

daß es auch die Temperaturabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten entsprechend wiederzugeben imstande ist. Die Voraussetzung für eine Überprüfung dieser Eigenschaft ist die Verfügbarkeit von Daten über einen genügend großen Temperaturbereich. Neben der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ist auch die Dichte der Phasen von großem theoretischem Interesse.

In der Folge werden Ergebnisse von Messungen des Systems Wasser-Methanol-Dichlormethan vorgestellt. Im Bereich zwischen 20 und 90 °C wurden 63 Konnoden bestimmt und die Dichten der koexistierenden Phasen gemessen. Neben den experimentellen Ergebnissen werden auch die Resultate der Datenregression mit Hilfe des UNIQUAC- [2] bzw. des NRTL-Modells [3], sowie einiger in der Literatur vorgeschlagener Erweiterungen dieser Beziehungen, vorgestellt.

Diese Resultate sollen den Ausgangspunkt einer Diskussion über die Leistungsfähigkeit der erwähnten Modelle, in Hinblick auf die Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, bilden.

### Experimentelles

Die spezielle Aufgabenstellung dieser Arbeit fordert eine entsprechende Konstruktion der Meßapparatur. Sie muß

- über einen weiten Temperaturbereich einsetzbar sein
- sollte druckfest sein um Messungen über dem atmosphärischen Siedepunkt der Mischungen zuzulassen und
- die Bestimmung der Dichten koexistierender Phasen bei der jeweiligen Systemtemperatur ermöglichen.

Eine entsprechende Apparatur wurde von *Huemer et al.* [4] vorgestellt. In der zitierten Arbeit findet sich auch eine detaillierte Beschreibung des Meßprinzips, so daß hier nur jene Aspekte erwähnt werden, die zum grundlegenden Verständnis des Ablaufes der Experimente und zur Beurteilung der Güte der experimentellen Resultate notwendig sind.

Die Beschreibung der Apparatur erfolgt am besten an Hand von Abb. 1. Im wesentlichen besteht die Apparatur aus zehn Gleichgewichtszellen (Schott-Glasblindflansche mit einem Volumen von jeweils 80 ml), die druckfest verschlossen werden können. Diese Zellenbatterie kann in ein Thermostatenbad versenkt werden. Jede dieser Zellen ist mit einem Magnetrührer versehen.

Durch ein Paar verschieden tief in die jeweilige Meßzelle eintauchender Kapillaren (innerer Durchmesser  $\frac{1}{16}$ " ) können Proben der Ober- bzw. Unterphase gezogen werden. Diese Proben können entweder auf ihre Zusammensetzung hin analysiert, oder einem Dichtemeßgerät zugeführt werden.

Um Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte auch bei Temperaturen über dem Normalsiedepunkt der Gemische bestimmen zu können, werden die Meßzellen mit Inertgas (Stickstoff) beaufschlagt. Der Inertgasdruck wird dabei 0.5 bis 1.5 bar größer als der Dampfdruck der niedrigst siedenden Komponente (Dichlormethan) bei der gewählten Temperatur eingestellt.

Der Meßvorgang beginnt mit der Einwaage der Komponenten in die Meßzellen. Daraufhin werden die Meßzellen druckfest verschlossen, mit Inertgas

beaufschlagt und in das Thermostatenbad abgesenkt. Sodann wird das Thermostatenbad auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und etwa 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Um die Temperaturkonstanz des rund 100 l fassenden Bades zu gewährleisten, wird ein Thermostat der Firma Lauda, Type GPS 15/22, zusammen mit einem PID-Regler UNICONTROL R 325, verwendet. Als Meßwertgeber für den Regler wird ein Pt-100-Temperaturfühler eingesetzt. In dieser Konfiguration kann die Temperatur in einem Intervall von +0.01 bis

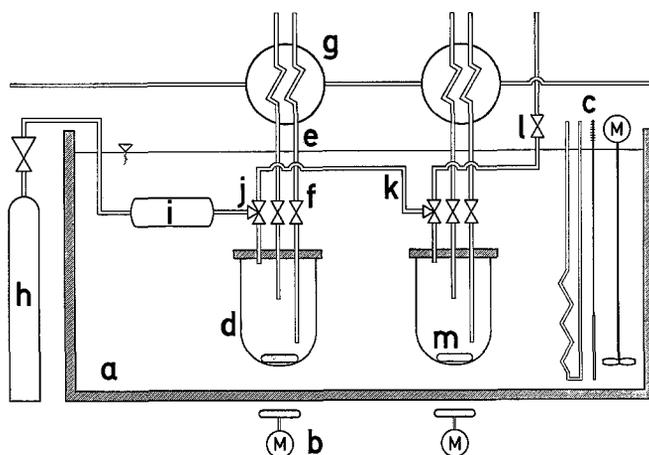


Abb. 1. Schematische Darstellung der Gleichgewichtsapparatur nach [4]. *a* Thermostatenbad; *b* Rührwerke; *c* Thermostat; *d* Gleichgewichtszellen; *e* Probenahme-Kapillaren; *f* Probenahme-Ventil; *g* Wärmetauscher; *h* Gasflasche für Inertgas; *i* Expansionsgefäß; *j* Inertgasventil; *k* Inertgasversorgung; *l* Entlüftungsventil

– 0.03 °C um den Stellwert gehalten werden. Die aktuelle Badtemperatur wird mit einem geeichten Pt-100-Fühler in Verbindung mit einer Meßbrücke (Systemtechnik AB 1224) mit einer Genauigkeit besser als  $\pm 0.01$  °C gemessen.

Um die Gleichgewichtseinstellung in den Zellen zu gewährleisten werden durch 21 h die Magnetrührer in Betrieb gehalten. Danach werden die Rührer abgeschaltet und die Zelleninhalte über 3 h ruhig gehalten, um die Phasentrennung zu ermöglichen.

Nach erfolgter Phasentrennung werden die Probenahmekapillaren jeder Zelle kurz mit der jeweiligen Phase, in die sie eintauchen, gespült. Dann werden Proben gezogen und analysiert.

Die Analyse erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird gaschromatographisch in einem Hewlett Packard 7620 A Chromatographen das Verhältnis von Methanol zu Dichlormethan bestimmt. Als Trennsäule wird eine 1.83 m lange Säule mit  $\frac{1}{4}$ " Durchmesser, befüllt mit Chromosorb 101, verwendet. Die Analyse erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als zweiter Schritt erfolgt die Bestimmung des Wassergehaltes der Proben durch *Karl-Fischer*-Titration. Um Entmischungen während der Analyse zu vermeiden, werden den Proben geringe Mengen

Tabelle 1. Experimentell bestimmte Gleichgewichtszusammensetzung und Dichten der koexistenten Phasen

Temp. °C	Gleichgewichtszusammensetzung [mol %]						Dichten [g/l]	
	wäßrige Phase			organische Phase			wäßrige Phase	organische Phase
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl		
20,10	99,55	0,00	0,45	0,98	0,00	99,02	1004,1	1324,1
	94,90	4,61	0,49	0,82	0,68	98,50	991,5	1320,9
	39,50	10,25	0,25	0,96	2,22	96,82	979,7	1315,6
	83,55	15,71	0,74	1,10	3,96	94,94	967,2	1310,6
	74,06	24,62	1,32	1,78	6,12	92,10	-	-
	69,78	28,33	1,89	2,64	11,05	86,31	953,2	-
	61,48	35,06	3,46	4,53	15,97	79,50	952,9	1271,9
	30,00	99,55	0,00	0,45	1,16	0,00	98,84	1001,5
95,24	4,29	0,47	1,03	0,35	98,62	989,9	-	
91,21	8,26	0,53	1,06	1,06	97,88	980,7	1299,6	
84,63	14,65	0,72	2,06	2,79	95,15	967,9	1293,5	
77,70	21,14	1,16	2,59	4,94	92,47	957,0	-	
72,30	25,91	1,79	3,43	6,81	89,76	951,1	1271,6	
66,83	30,43	2,74	4,34	10,85	84,81	948,5	1257,9	
58,87	36,54	4,59	6,02	16,23	77,75	951,2	1238,8	
55,10	38,16	6,74	8,51	24,70	66,79	957,9	1219,0	
40,16	99,60	0,00	0,40	1,45	0,00	98,55	1001,1	1286,3
	94,98	4,50	0,52	1,58	0,62	97,80	985,6	1283,0
	85,15	14,10	0,75	2,09	3,06	94,85	964,3	1272,1
	77,10	21,50	1,40	3,41	6,53	90,06	953,0	1259,5
	71,53	26,26	2,21	4,55	8,29	87,16	944,4	1246,5
	67,51	29,64	2,85	5,51	13,10	81,39	942,0	1232,4
	63,13	32,24	4,63	8,96	18,64	72,40	943,7	1214,8
	50,16	95,10	4,42	0,48	1,13	1,12	97,75	983,8
78,79	19,89	1,32	3,43	7,86	88,71	952,7	1238,9	
72,67	25,01	2,32	4,67	11,84	83,49	943,7	1223,8	
68,24	28,40	3,36	6,34	14,89	78,77	944,6	-	
62,33	33,08	4,59	9,63	18,75	71,62	940,1	1188,8	
56,98	37,04	5,98	11,90	22,79	65,31	962,6	1160,4	

von *n*-Propanol als Lösungsvermittler zugegeben. Die Genauigkeit des gesamten Analysenvorganges kann mit etwa 1 mol% angegeben werden.

Die Bestimmung der Dichten der jeweiligen organischen bzw. wäßrigen Phasen erfolgt mit einem Gerät vom Typ DMA 45 der Firma Paar in Graz. Es basiert auf dem Prinzip des Biegeschwingers [5]. Das Gerät wird durch einen Zirkulationsstrom aus dem Thermostatenbad auf der gleichen Temperatur wie der Inhalt der Gleichgewichtszellen gehalten. Die Proben werden direkt über das Kapillarsystem aus den Gleichgewichtszellen dem Dichtemeßgerät zugeführt. Im Bereich zwischen 500 g/l und 1 500 g/l ist die Meßgenauigkeit dieses Gerätes  $\pm 0,1$  g/l.

Die verwendeten organischen Reinkomponenten waren in jedem Falle Chemikalien in p.A. Qualität der Firma Merck. Neben diesen Chemikalien wurde noch bidestilliertes Wasser verwendet, dessen elektrische Leitfähigkeit immer kleiner als 3  $\mu$ Si war.

Table 1 (continued)

Temp. °C	Gleichgewichtszusammensetzung [mol %]						Dichten [g/l]	
	wäßrige Phase			organische Phase			wäßrige Phase	organische Phase
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl		
59,70	99,59	0,00	0,41	2,14	0,00	97,86	1090,0	1248,2
	95,97	3,45	0,58	2,30	1,28	96,42	1082,6	1245,0
	94,89	4,59	0,52	2,79	1,75	95,46	1079,5	1241,9
	88,17	11,09	0,74	3,08	4,80	92,12	1061,5	1232,0
	84,58	14,35	1,07	3,68	6,90	89,42	1052,9	1225,9
	74,38	23,37	2,25	6,27	13,21	80,52	1039,2	1205,3
	71,77	25,42	2,81	7,26	15,67	77,07	1031,9	1195,6
	67,95	28,15	3,90	9,66	19,52	70,82	1050,0	1291,0
	63,74	30,79	5,47	13,11	24,39	62,50	1070,2	1270,6
	57,09	34,46	8,45	16,86	29,35	53,79	975,2	1140,4
70,05	98,10	0,00	1,90	2,22	0,00	97,78	982,3	1226,5
	92,57	4,75	2,68	3,25	2,25	94,50	970,1	1220,5
	87,70	9,18	3,12	5,72	7,73	86,55	964,1	1207,6
	84,39	12,06	3,55	7,76	10,71	81,53	952,4	1202,4
	78,41	17,78	3,81	11,30	16,61	72,09	931,5	1183,9
	73,56	22,40	4,04	13,31	19,58	67,11	-	1175,1
	64,02	28,55	7,43	20,73	26,52	52,75	917,0	1154,8
	80,03	97,30	0,00	2,70	2,90	0,00	97,10	977,8
92,83		4,62	2,55	3,70	1,25	95,05	966,0	1205,5
90,13		7,10	2,77	4,24	2,76	93,00	960,7	1197,5
85,59		11,75	2,66	6,54	6,26	87,20	942,0	1187,0
76,25		20,42	3,33	11,66	13,69	74,65	933,2	1155,6
71,67		24,31	4,02	14,94	17,51	67,55	929,5	1144,0
67,30		27,04	5,66	17,20	21,79	61,01	919,3	1115,5
90,01		99,01	0,00	0,99	3,55	0,00	96,45	970,5
	93,01	6,00	0,99	3,29	1,26	95,45	961,6	1171,2
	91,26	7,51	1,23	4,58	2,41	93,01	957,0	1169,5
	88,15	10,48	1,37	5,41	3,81	90,78	942,0	1161,0
	85,40	13,19	1,41	7,22	7,30	85,48	935,0	1158,0
	82,58	16,08	1,34	10,40	10,77	78,83	927,1	1150,2
	79,67	18,41	1,92	12,88	13,68	73,44	915,5	1140,0
	74,41	27,71	2,88	17,48	18,48	64,04	920,0	1120,1
	70,75	25,43	3,82	22,60	21,55	55,85	985,0	1096,0
	67,50	26,98	5,52	25,38	24,11	50,51	986,5	1115,5

### Meßergebnisse

Im Temperaturbereich zwischen 20 und 90 °C wurden acht isotherme Datensätze im Abstand von 10 °C erstellt.

Der Inertgasdruck in den Zellen wurde im Bereich 20 bis 80 °C auf 3 bar eingestellt, die Messung bei 90.01 °C wurde bei einem Druck von 4.5 bar vorgenommen. Es wurden pro Meßserie je 10 Mischungen angesetzt. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die Zusammen-

setzung der koexistenten Phasen in allen Meßzellen zu bestimmen. Um offensichtliche Fehlmessungen zu erkennen, wurden die Verteilungskoeffizienten von Methanol gegen die Konzentration von Methanol in der organischen Phase aufgetragen. Meßergebnisse, die stark vom Gesamttrend abwichen, wurden eliminiert. Meßserien, die nach dieser Untersuchung weniger als sechs gültige Konnoden aufwiesen, wurden wiederholt. Die experimentell bestimmten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte und Dichten können der Tabelle 1 entnommen werden.

Aus jedem isothermen Datensatz wurden durch Regression mit einem von *Sørensen* [1] vorgestellten Rechenprogramm Wechselwirkungsparameter für die NRTL- bzw. UNIQUAC-Beziehung gewonnen. Diese Modelle beschreiben die Freie *Gibbs'sche* Exzeßenergie in folgender Weise [6].

NRTL:

$$\frac{G_E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} \quad (1)$$

mit

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2)$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad (3)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta p_{ji}}{RT} \quad (4)$$

In diesen Gleichungen bedeutet  $G^E$  die Freie *Gibbs'sche* Exzeßenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $x$  den Molenbruch. Die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten  $i$  und  $j$  werden durch den Parameter  $g_{ij}$  beschrieben.  $\alpha_{ji}$  ist ein Maß für die Abweichung der molekularen Struktur der Mischung von einer zufallsverteilten lokalen Zusammensetzung. *Renon* und *Prausnitz* [3] empfehlen für den Ausgleich von ternären Flüssig-Flüssig-Daten diesen Wert mit 0.2 konstant zu halten.

UNIQUAC:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\delta_i}{\varphi_i} - \\ & - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \delta_j \tau_{ji} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

mit

$$z = 10 \quad (6)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (7)$$

$$\delta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{8}$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta p_{ji}}{RT}\right) \tag{9}$$

Die Symbole  $r_i$  und  $q_i$  stehen für das relative *van der Waals'sche* Volumen respektive die *van der Waals'sche* Oberflächen der Komponente,  $i$ ,  $z$  ist die räumliche Koordinationszahl.

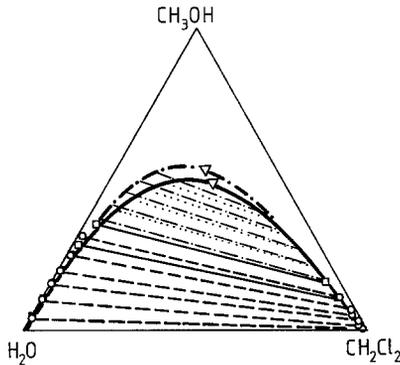


Abb. 2. Gleichgewichtszusammensetzungen des Systems Wasser-Methanol-Dichlormethan bei 20.10 °C. □—□ eigene Messungen; ○—○ Messungen von *Khana* et al. [12]; ——— Ausgleich NRTL, isotherm; - - - Konnoden NRTL; - - - Ausgleich UNIQUAC, isotherm; ····· Konnoden UNIQUAC; ▽ kritischer Punkt (errechnet)

Zahlenwerte für die Größen  $r_i$  und  $q_i$  können der Literatur [7] entnommen werden. Die Wechselwirkungen der Komponenten  $i$  und  $j$  werden durch die Parameter  $u_{ij}$  beschrieben.

Unter der Voraussetzung, daß  $\alpha_{ji}$  in Gl. (2) mit 0.2 konstant gehalten wird, verbleiben sowohl für die NRTL als auch für die UNIQUAC-Gleichung sechs anpaßbare Parameter um die *Gibbs'sche* Exzeßenergie eines ternären Systems beschreiben zu können. Dies sind die  $\Delta p_{ij}$  in Gl. (4) bzw. Gl. (9).

Das Gleichgewicht zweier flüssiger Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , die gleiche Temperatur und gleichen Druck aufweisen, ist durch die Bedingung

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \tag{10}$$

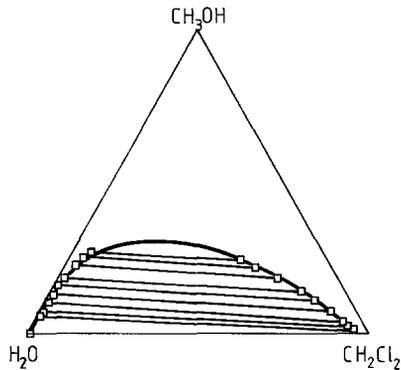


Abb. 3. Gleichgewichtszusammensetzung des Systems Wasser-Methanol-Dichlormethan bei 90.1 °C. □—□ eigene Messungen; — Ausgleich NRTL, isotherm

Tabelle 2. Wechselwirkungsparameter der NRTL- und UNIQUAC-Beziehungen aus dem Ausgleich isothermer Datensätze (Nonromdomness Parameter  $\alpha_{ij} = 0.2$ ). Komponente 1: Wasser; Komponente 2: Methanol; Komponente 3: Dichlormethan

Temp. °C	Wechselwirkungsparameter [K]					
	NRTL			UNIQUAC		
	$a_{12}$ $a_{21}$	$a_{13}$ $a_{31}$	$a_{23}$ $a_{32}$	$a_{12}$ $a_{21}$	$a_{13}$ $a_{31}$	$a_{23}$ $a_{32}$
20,10	-177,56 -395,20	991,41 685,67	323,40 -239,22	-123,46 -261,06	399,44 582,94	129,76 2,3122
30,00	215,27 -746,28	1300,6 699,30	479,83 -339,40	-119,93 -359,84	441,58 624,53	85,921 -25,732
40,16	1289,8 -1019,5	1844,2 806,07	943,14 -399,42	-63,944 -317,13	437,23 640,91	102,73 -20,362
50,16	1145,1 -878,05	1641,1 764,38	966,78 -381,17	786,23 -470,05	623,33 882,40	236,82 57,303
59,70	823,69 -787,18	1657,6 726,76	517,26 -321,41	-54,967 -281,20	471,92 614,41	55,948 -66,794
70,05	-213,22 -615,35	1284,0 609,91	141,12 -646,90	27,596 -315,49	383,17 609,46	324,00 -282,82
80,03	612,08 -1021,3	1289,1 585,44	2613,4 -939,26	17,197 -431,33	428,25 565,76	826,85 -389,53
90,01	-695,02 -1035,2	2404,0 561,96	-138,97 -1170,0	529,31 -602,30	909,39 507,75	404,86 -254,56

bestimmt. Über den Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten und der molaren Freien *Gibbs'schen* Exzeßenergie

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (11)$$

lassen sich aus den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen die Parameter  $\Delta p_{ij}$  errechnen. Tabelle 2 zeigt diese Parameter für jeden der 8 isothermen Datensätze. Sowohl NRTL als auch UNIQUAC geben die Meßdaten innerhalb der Meßgenauigkeit wieder, wie Abb. 2 und 3 zeigen. Die Standardabweichungen der Datenregression für alle 62 Konnoden betragen 0.622 mol% bei Ausgleich mit UNIQUAC bzw. 0.66 mol% bei Ausgleich mit NRTL.

### Temperaturabhängigkeit der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Die vermessenen Gleichgewichtsdaten überdecken einen Temperaturbereich von 70 °C. Damit ist es möglich, Modelle zur Beschreibung der Phasengleichgewichte auf ihre Fähigkeit die Temperaturabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten wiederzugeben, zu untersuchen. Dies soll in der Folge für die UNIQUAC- und NRTL-Beziehung durchgeführt werden.

Die im vergangenen Abschnitt gezeigte ausgezeichnete Datenwiedergabe wird nur mit einer großen Anzahl von angepaßten Parametern erreicht. Beide Modelle benötigen dazu für den gesamten Temperaturbereich 48 Parameter, wenn man den Nonrandomness-Parameter der NRTL-Gleichung mit 0.2 konstant hält. Sowohl der Ansatz der UNIQUAC- als auch der NRTL-Beziehung beschreiben neben der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten auch deren Temperaturabhängigkeit. Ein Ausgleich des gesamten Datenmaterials mit nur einem Satz von sechs anpaßbaren Parametern ist daher prinzipiell möglich. Es zeigt sich jedoch, daß die Übereinstimmung zwischen experimentell gefundenen und berechneten Gleichgewichtskonzentrationen um ein Vielfaches (bei UNIQUAC um den Faktor 4, bei NRTL um den Faktor 4.6) schlechter ist, als bei der Regression isothermer Daten. Dies geht auch deutlich aus Abb. 4 und 5 hervor.

Die Verschlechterung der Datenwiedergabe durch beide Modelle über einen weiten Temperaturbereich ist nicht überraschend. Wie bereits mehrfach berichtet [8, 9], ist die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Freien *Gibbs'schen* Exzeßenergie sowohl durch das NRTL- als auch durch das UNIQUAC-Modell nur beschränkt möglich. *Sørensen* und *Arlt* [7] geben etwa den Anwendungsbereich für Modellparameter beider Modell mit  $\pm 10$  °C an.

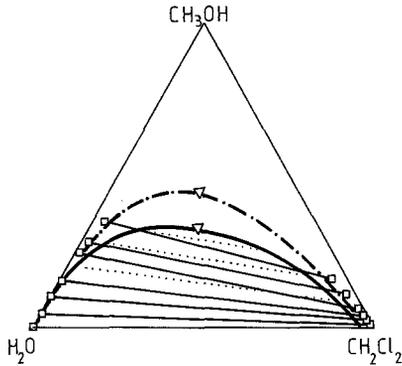


Abb. 4. Vergleich der experimentellen Daten bei 20.10 °C mit den berechneten Werten aus dem Gesamtbereich aller Daten von 20 bis 90 °C. □—□ eigene Messungen; — Ausgleich NRTL; - - - Ausgleich UNIQUAC; ······ Konnoden UNIQUAC; ▽ kritischer Punkt (errechnet)

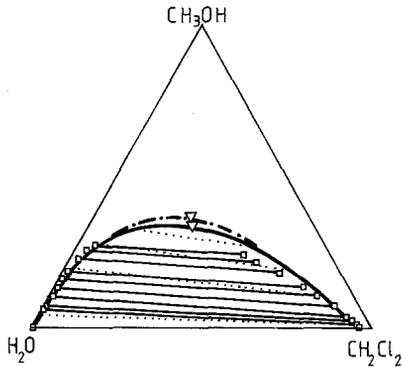


Abb. 5. Vergleich der experimentellen Daten bei 90.01 °C mit den berechneten Werten aus dem Gesamtausgleich aller Daten von 20 bis 90 °C. □—□ eigene Messungen; — Ausgleich NRTL; - - - Ausgleich UNIQUAC; ······ Konnoden UNIQUAC; ▽ kritischer Punkt (errechnet)

Dieser Umstand wird auch beim simultanen Ausgleich von VLE- und  $H^E$ -Daten durch die beiden Modelle beobachtet. Eine Verbesserung kann durch die Einführung temperaturabhängiger Modellparameter herbeigeführt werden. Zwei einfache Temperaturfunktionen werden in diesem Zusammenhang häufig verwendet:

Die lineare Temperaturfunktion [2]

$$\Delta p_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot T \quad (12)$$

und

Die hyperbolische Temperaturfunktion [10]

$$\Delta p_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \tag{13}$$

Die Anwendung der Temperaturfunktion (12) führt sowohl für das NRTL- als auch für das UNIQUAC-Modell nur auf geringe Verbesserungen der Qualität der Datenwiedergabe. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Untersuchungen [11] der simultanen Beschreibung von  $H^E$  und VLE durch diese Modellerweiterung.

Eine Erweiterung der Modelle durch Einführung einer hyperbolischen Temperaturfunktion nach Gl. (13) für die Modellparameter von NRTL und UNIQUAC ergibt eine deutlichere Verbesserung des Datenausgleiches. Dies gilt besonders für das UNIQUAC-Modell. Die Standardabweichung ergibt sich bei der Regression mit dieser Erweiterung mit 1.727 mol%.

Die Standardabweichungen der Datenausgleiche über den gesamten Temperaturverlauf sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Tabelle 4 zeigt die aus den Regressionen erhaltenen Modellparameter.

Tabelle 3. *Mittlere quadratische Abweichung S in mol% für den Ausgleich der gesamten Gleichgewichtsdaten von 20 °C bis 90 °C*

Art des Ausgleiches	Modell	
	UNIQUAC	NRTL
jeder Datensatz individuell	0,62188	0,6598
Gesamtausgleich ohne Temperaturabhängigkeit der Parameter	2,5225	2,9856
Gesamtausgleich mit Temperaturabhängigkeit der Parameter nach Gl. (12)	2,3277	2,8080
Gesamtausgleich mit Temperaturabhängigkeit der Parameter nach Gl. (13)	1,727	2,770

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^P \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K (x_{k,i,p} - \hat{x}_{k,i,p})^2 \cdot 10^4}{P \cdot I \cdot K}}$$

( $P$ : Anzahl der Meßpunkte;  $I$ : Anzahl der Phasen;  $K$ : Anzahl der Komponenten;  $x$ : Experimentell bestimmter Molenbruch;  $\hat{x}$ : Berechneter Molenbruch.).

Tabelle 4. Modellparameter für die Regression der Daten über den gesamten Temperaturbereich. Komponentenfolge siehe Tabelle 2

Temperaturfunktion der Parameter	Modell	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
		$a_{21}$	$a_{31}$	$a_{32}$	$b_{21}$	$b_{31}$	$b_{32}$
$\Delta p_{ij} = a_{ij} [K]$	UNIQUAC	272,91 -397,43	530,97 498,35	59,356 111,98	- -	- -	- -
	NRTL ( $\alpha=0,2$ )	-114,92 -643,54	2002,2 486,32	-179,90 -89,261	- -	- -	- -
$\Delta p_{ij} = a_{ij} [K] + b_{ij} [-] \cdot T$	UNIQUAC	301,00 -400,12	550,00 550,03	59,36 112,02	0,44410 -0,19127	0,04299 -0,07196	-0,03716 -0,01960
	NRTL	-114,80 -643,50	2002,0 486,28	-179,76 -89,354	0,12255 0,05086	0,00795 0,29338	0,15391 -0,14395
$\Delta p_{ij} = a_{ij} [K] + \frac{b_{ij} [K^2]}{T}$	UNIQUAC	202,40 -23,770	-5,4668 24,212	-38,140 60,546	89964,3 -131028	174894 164377	19510,2 36965,4
	NRTL	161,03 -881,13	1488,6 541,09	595,45 -674,80	1221,4 834,51	789,73 703,05	665,34 754,89

### Diskussion

Die gemessenen Dichten wiesen im unteren Temperaturbereich (20 °C bis 30 °C) bei mehrmaliger Messung eine Standardabweichung von weniger als 0.1% auf. Bei höheren Temperaturen beeinflussen Entmischungerscheinungen in den Zuleitungen zum Meßgerät die Meßgenauigkeit negativ, so daß im Bereich über 50 °C mit Standardabweichungen über 1% gerechnet werden muß.

Für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht stellt *Khania* et al. [12] ebenfalls Daten für das System Wasser-Methanol-Dichlormethan bei 20 °C vor. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten experimentellen Ergebnissen, wie Abb. 2 zeigt. Der Datensatz für 59.90 °C wurde bereits an anderer Stelle [4] publiziert und ist hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

Der Ausgleich isothermer Flüssig-Flüssig-Daten gibt sowohl mit UNIQUAC- als auch mit NRTL-Standardabweichungen im Bereich der Meßgenauigkeit. Die Konzentrationsabhängigkeit der Freien *Gibbs*'schen Energie wird von beiden Modellen gut wiedergegeben, wie auch aus den Abb. 2 und 3 hervorgeht.

Wie die Untersuchung am gesamten Datenmaterial sehr deutlich zeigt, wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration nicht

mit derselben Güte wiedergegeben wie ihre isotherme Konzentrationsabhängigkeit. Dies legt die Einführung von temperaturabhängigen Modellparametern nahe.

In der Literatur werden als Erweiterung der UNIQUAC-Modelle sowohl eine lineare als auch eine hyperbolische Temperaturfunktion für die Wechselwirkungsparameter vorgeschlagen. Die Anwendung beider Funktionen auf die Parameter der NRTL-Gleichung zeitigt nur eine geringe Verbesserung der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten.

Dies gilt auch für die Erweiterung der UNIQUAC-Beziehung durch eine lineare Temperaturfunktion der Modellparameter. Demgegenüber kann durch die Einführung einer hyperbolischen Temperaturfunktion für die Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC-Gleichung eine deutliche Verbesserung der Wiedergabe von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten in weitem Temperaturbereich erzielt werden. Die Qualität der Beschreibung isothermer Datensätze wird jedoch mit diesen einfachen Modellen nicht erreicht.

### Dank

Der Dank der Autoren gilt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der die umfassenden Arbeiten auf experimentellem Gebiet unter der Projektnummer 4046 gefördert hat. Weiters gilt besonderer Dank den Herren Dipl.-Ing. *M. Winkler*, Dipl.-Ing. *F. Mayrhuber* und Dr. *K. Harler*, ohne die die experimentelle Datenerfassung nicht möglich gewesen wäre.

Ebenso gilt der Dank Herrn Prof. *Aa. Fredenslund* für die freundliche Überlassung der Rechenprogramme zur Auswertung der experimentellen Daten.

### Verzeichnis der verwendeten Zeichen

$a$	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit für die NRTL- bzw. UNIQUAC-Gleichung
$b$	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit für die NRTL- bzw. UNIQUAC-Gleichung
$g_{ji} - g_{ij}$	Wechselwirkungsparameter in der NRTL-Gleichung
$G^E$	Freie Gibbs'sche Exzeßenthalpie
$\Delta p_{ij}$	generalisierter Wechselwirkungsparameter der NRTL- bzw. UNIQUAC-Gleichung
$q_i$	relative <i>van der Waal'sche</i> Oberfläche der Komponente $i$
$r_i$	relatives <i>van der Waal'sches</i> Volumen der Komponente $i$
$R$	allgemeine Gaskonstante
$T$	absolute Temperatur
$u_{ji} - u_{ij}$	Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC-Gleichung
$x$	Molenbruch
$z$	Koordinationszahl

$\alpha_{ij}$	Non-randomness Parameter der NRTL-Gleichung
$\delta_i$	Oberflächenbruch der Komponente $i$
$\varphi_i$	Volumenbruch der Komponente $i$

### Literatur

- [1] *Sørensen JM, Magnussen T, Rasmussen P, Fredenslund A* (1979) Fluid Phase Equil 3: 47
- [2] *Abrams DS, Prausnitz JM* (1975) AIChE J 21: 116
- [3] *Renon H, Prausnitz JM* (1968) AIChE J 14: 135
- [4] *Huemer H, Wörtl K, Moser F* (1983) Fluid Phase Equil 11: 311
- [5] *Leopold H, Jelinek TG, Titz GP* (1977) Biomed Tech 22: 331
- [6] *Prausnitz JA, Gmehling J* (1979) Verfahrenstechnik, 13, XVII, 7, 8
- [7] *Sørensen JM, Arlt W* (1979) Liquid-liquid data collection, vol 5, parts 1 and 2. Chem Data Ser, Dechema, Frankfurt
- [8] *Gmehling J, Kolbe B* (1983) Fluid Phase Equil 13: 227
- [9] *Rasmussen P* (1982) Proceedings of the 3<sup>rd</sup> CEC, Graz, Österreich, September 1982
- [10] *Anderson TF, Prausnitz JM* (1978) Ind Eng Chem PDD 17: 552
- [11] *Schotte W* (1984) Chem Eng Sci 39: 190
- [12] *Khania EP, Pavlenko TG, Malysheva OA, Timofeev VS* (1978) Russ J Phys Chem 52: 904